

2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 52 247 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
G 01 N 27/416  
G 01 N 27/407

⑳ Aktenzeichen: 198 52 247.9  
㉔ Anmeldetag: 12. 11. 98  
㉕ Offenlegungstag: 2. 6. 99

DE 198 52 247 A 1

③0 Unionspriorität:  
329637/97 14. 11. 97 JP  
234337/98 20. 08. 98 JP  
  
㉚ Anmelder:  
Kabushiki Kaisha Riken, Tokio/Tokyo, JP  
  
㉛ Vertreter:  
WINTER, BRANDL, FÜRNIS, HÜBNER, ROSS,  
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising

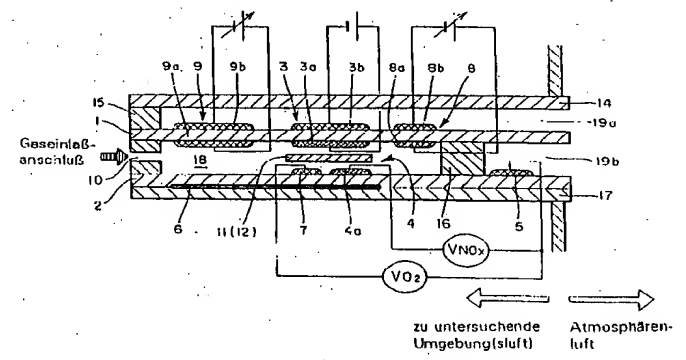
㉚ Erfinder:  
Hasei, Masaharu, Kumagaya, Saitama, JP; Yan,  
Yongtie, Kumagaya, Saitama, JP; Gao, Yunzhi,  
Kumagaya, Saitama, JP; Ono, Takashi, Kumagaya,  
Saitama, JP; Kunimoto, Akira, Kumagaya, Saitama,  
JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Stickstoffoxid-Sensor, sowie Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung

⑤7 Ein Stickstoffoxidsensor ist in der Lage, eine Konzentrationsmessung der gesamten Stickstoffoxide zu verbessern, indem die Stickstoffoxide an den Oberflächen von Elektroden zusätzlich zu der Steuerung der Sauerstoffkonzentration mittels einer Sauerstoffpumpe oxidiert oder reduziert werden. Eine Elektrode (3a) in einer Gaskammer (18) bildet einen Sauerstoffpumpabschnitt (3) und ist aus einem Material gefertigt, welches Stickstoffoxidgase oxidieren kann, beispielsweise Pt-3 Gew.-% Rh.



DE 198 52 247 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickstoffoxid-Sensor nach dem Oberbegriff des Anspruch 1 bzw. 2, sowie eine Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruches 15 bzw. 16. Insbesondere betrifft

5 die vorliegende Erfindung einen Stickstoffoxid-Sensor zur Erkennung der Konzentration eines Stickstoffoxides, sowie eine Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung, um elektrochemisch NO in NO<sub>2</sub> oder NO<sub>2</sub> in NO umzuwandeln.

In der offengelegten japanischen Veröffentlichung Nr. Hei 4-142455 (1983) ist ein Beispiel eines Stickstoffoxid-Sensors des Festkörpertyps vorgeschlagen. Dieser Sensor ist mit einem Ionenleiter mit einer Nitratedelektrode und einer Referenzelektrode ausgestattet, um eine elektromotorische Kraft zu messen, welche zwischen den Elektroden erzeugt wird,

10 so daß dieser Sensor auf NO und NO<sub>2</sub> anspricht. Da die Empfindlichkeiten der Elektroden für NO und NO<sub>2</sub> unterschiedlich sind, kann jedoch eine NOx-Konzentration in einer Umgebung nicht gemessen werden, wo die beiden Gase (NO und NO<sub>2</sub>) zusammen vorhanden sind oder die Konzentration alleine von NO oder NO<sub>2</sub> kann nicht erkannt werden.

Um die Empfindlichkeiten für NO und NO<sub>2</sub> zu verbessern, wurde in der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung Hei 6-123726 (1995) ein Sensor des elektromotorischen Typs vorgeschlagen, bei dem ein Oxidkatalysator von NO

15 mittels einer Hilfelektrode angelegt oder zugemischt wird. Bei diesem Verfahren kann das NO-Gas in der Gasmischung bestehend aus NO und NO<sub>2</sub> in ein einzelnes Gas, nämlich NO<sub>2</sub> oxidiert werden, so daß die NOx-Konzentration erkannt werden kann. Wie bei dem Analysierverfahren gemäß des Standes der Technik wird die Genauigkeit jedoch von der Oxidierungsfähigkeit des Katalysators bestimmt, so daß die NOx-Konzentration sich von dem tatsächlichen Wert unterscheidet. Weiterhin werden diese Sensoren durch ihre Feuchtigkeits- und wärmewiderstände gestört, da sie in der Hilfelektrode ein Nitrat verwenden, so daß sie im Hinblick auf Standfestigkeit bzw. Stabilität über eine längere Zeitdauer

20 hinweg in der Praxis ziemlich Schwierigkeiten bereiten.

Es wurde weiterhin ein Sensor zur Messung einer Änderung in der elektrischen Leitfähigkeit auf der Grundlage der NOx-Konzentration vorgeschlagen, in welchem die Halbleitereigenschaften verschiedener Oxide zur Anwendung gelangen. Beispielsweise wird in der offengelegten japanischen Patentveröffentlichung Nr. Hei 6-160234 (1995) ein Sensor

25 vorgeschlagen, der als gasempfindliches Bauteil Zinnoxide verwendet. Auch dieser Sensor ist jedoch unterschiedlich in der Empfindlichkeit gegenüber NO und NO<sub>2</sub>, so daß er eine NOx-Konzentration in der zu messenden Umgebung, wo die beiden Gase zusammen vorhanden sind, nicht erkennen kann.

In den letzten Jahren wurde ein Verfahren entwickelt, um NOx durch Elektrolyse zu zersetzen, um aus dem elektrolytischen Stromwert die NOx-Konzentration zu erkennen (SAE TECHNICAL PAPER 960334 oder offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 8-271476 (1997)). Das Erkennungs- oder Detektionsprinzip dieses Sensors wurde

30 aus einem Sensor des elektrolytischen Stromtyps entwickelt, der bereits bei anderen Gasen im Stand der Technik weites Anwendungsfeld findet. Genauer gesagt, ein Ionenleiter ist mit zwei Kammern vorgesehen, wobei die erste hiervon die Sauerstoffkonzentration in der zu messenden Umgebung im wesentlichen auf null reduziert und NO<sub>2</sub> zu NO durch eine Sauerstoffpumpe reduziert und die zweite Kammer mit Elektroden ausgestattet ist, um den aus dem in der zu messenden

35 Umgebung reduzierten NO erzeugten Sauerstoff durch Anlegung einer Spannung an die Elektroden zu ionisieren, wodurch die NOx-Konzentration erkannt wird. Die NOx-Konzentration, welche von dem Sensor zu erkennen ist, hängt stark von der Leistung und dem Betrieb der Sauerstoffpumpe ab. Wenn die Konzentration des zu erkennenden Gases niedrig ist, ist die Wechselwirkung oder der Störanteil der Sauerstoffrestkonzentration in der zu messenden Umgebung hoch und der Signalstrom ist klein. In einer Rauschumgebung, beispielsweise in einem Kraftfahrzeug, ist der Signal/Rauschabstand so schlecht, daß es schwierig wird, die NOx-Konzentration genau zu erkennen.

Von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung wurde bereits ein NOx-Sensor des Mischpotentialtyps vorgeschlagen und ist Gegenstand der offengelegten japanischen Patentveröffentlichung Nummer Hei 6-194605 (1995), Hei 6-216698 (1995) und Hei 6-216699 (1995). Diese bekannten Vorrichtungen sind ausgezeichnet hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit für NO oder NO<sub>2</sub>, werden jedoch durch gegenseitige Wechselwirkung von NO oder NO<sub>2</sub> oder durch Wechselwirkungen

45 eines Reduktionsgases in ihrer Empfindlichkeit gestört.

Die Gas-Ansprechcharakteristiken eines Sensors des Mischpotentialtyps auf Stickstoffoxid-Gase, insbesondere NO und NO<sub>2</sub> haben einander entgegengesetzte Empfindlichkeitsausgänge für die Konzentration, wodurch es zu der gegenseitigen Wechselwirkung in einer Umgebung kommt, in der die beiden Gase gemeinsam vorhanden sind. Da die Sauerstoffkonzentration durch die Sauerstoffpumpe gesteuert wird, ist es schwierig, eine Umwandlung in NO-Gas oder NO<sub>2</sub>-

50 Gas alleine durchzuführen und die gegenseitige Wechselwirkung oder wechselseitige Störung kann nicht ausreichend vermieden werden. Es besteht daher ein Bedarf für eine Sensorkonstruktion, welche hohe Empfindlichkeit für das zu erkennende NOx-Gas hat und eine hohe Konzentrationsabhängigkeit hat, so daß dieser Sensor nicht nur korrekt die NOx-Konzentration auch in der verrauschten Umgebung beispielsweise eines Kraftfahrzeuges oder dergleichen erkennen kann, sondern auch den Gesamtanteil der in der zu überwachenden oder zu erfassenden Umgebung enthaltenen Stickstoffoxide. Die vorliegende Erfindung hat es sich zur Aufgabe gemacht, diese Nachfrage oder diesen Bedarf zu befriedigen.

Bei einem Stickstoffoxid-Gesamtsensor, der die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung und den Stickstoffoxid-Sensor, der auf der elektromotorischen Kraft oder dem Mischpotential basiert, kombiniert, kann darüber hinaus ein stabiler Sensorausgang aufgrund einer Verschlechterung der Umwandlungsfähigkeit in einer Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode nicht erzeugt werden und die Stickstoffoxid-Umwandlungsfähigkeit muß als weitere Maßnahme verbessert werden, um niedrige Konzentrationen eines Stickstoffoxides mit hoher Genauigkeit messen zu können.

Somit hat es sich die vorliegende Erfindung zur Aufgabe gemacht, eine Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung zu schaffen, welche eine höhere Stickstoffoxid-Umwandlungsfähigkeit hat, und die frei von irgendwelchen Störeinflüssen ist, selbst wenn die Energieversorgung eingeschaltet ist. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen

65 Stickstoffoxid-Sensor zu schaffen, der hohe und stabile Sensorausgangssignale liefert, indem die Umwandlungsvorrichtung mit einem Stickstoffoxid-Sensor kombiniert wird, der auf der elektromotorischen Kraft oder dem Mischpotential basiert.

Allgemein gesagt erfolgt die Lösung dieser Aufgaben hinsichtlich des Stickstoffoxid-Sensors durch die in Anspruch 1

bzw. 2 angegebenen Merkmale und hinsichtlich der Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung durch die in Anspruch 15 bzw. 16 angegebenen Merkmale, wobei die jeweiligen Unteransprüche vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungsmöglichkeiten der Erfindung zum Inhalt haben.

Ein Stickstoffoxid-Sensor gemäß der vorliegenden Erfindung ist so aufgebaut, daß ein Sauerstoffpumpenabschnitt, der einen 5 ionenleitfähigen Elektrolyt-Festkörper verwendet und der mit wenigstens einem Paar von Elektroden ausgestattet ist, um elektrochemisch Sauerstoffgas anzusaugen oder abzugeben und ein NOx-Gaserkennungsabschnitt integriert werden, der mit einer Erkennungselektrode und einer Gegenelektrode ausgestattet ist, welche auch eine Referenzelektrode ist, um ein NOx-Gas zu erkennen, wobei eine der Elektroden des Sauerstoffpumpenabschnittes und entweder die Erkennungselektrode oder die Erkennungselektrode und die Gegenelektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes in einer Gaskammer angeordnet sind, welche mit einer zu überwachenden Umgebung in Verbindung steht, so daß die NOx-Gaskonzentration anhand einer Potentialdifferenz zwischen der Erkennungselektrode und der Gegenelektrode in einer Umgebung erkannt wird, welche durch einen Heizmechanismus auf einen bestimmten Temperaturbereich erwärmt oder erhitzt wird. Die Elektroden, welche den Sauerstoffpumpenabschnitt bilden und wenigstens die Elektrode, welche in der Gaskammer ausgebildet ist, in welcher die Erkennungselektrode angeordnet ist, ist eine NOx-Umwandlungselektrode, welche eine elektrolytische Funktion durchführen kann, wobei der elektrolytische Strom für NOx höher als derjenige für Sauerstoff innerhalb eines bestimmten angelegten Spannungsbereiches ist, so daß an der NOx-Umwandlungselektrode allgemein das Stickstoffoxid-Gas in der zu überwachenden Atmosphäre und insbesondere NO in NO<sub>2</sub> oxidiert oder NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird, so daß der Gesamtanteil des Stickstoffoxid-Gases erkennbar ist.

Hierbei erzeugt ein stickstoffperoxid-Gas (z. B. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) über dem NO<sub>2</sub> keine Probleme, da seine Richtung im Sensorausgang des erfindungsgemäßen Systems identisch zu derjenigen von NO<sub>2</sub> ist, d. h., die Richtung, in der der Sensorausgang mit dem Anwachsen der Konzentration ebenfalls anwächst. Andererseits hängt die elektrolytische Richtung oder Elektrolysenrichtung in der NOx-Umwandlungselektrode von Material und Qualität der Erkennungselektrode ab. Für den Fall, daß die Erkennungselektrode eine höhere Empfindlichkeit für NO<sub>2</sub> als für NO hat ist es bevorzugt, NOx durch Anlegen einer Spannung an die NOx-Umwandlungselektrode als positive Elektrode zu erkennen, um eine Umwandlung in NO<sub>2</sub> zu bewirken. Falls die Erkennungselektrode für NO eine höhere Empfindlichkeit ist als für NO<sub>2</sub>, ist es andererseits bevorzugt, NOx durch Anlegen einer Spannung an die NOx-Umwandlungselektrode als negative Elektrode zu erkennen, um eine Umwandlung in NO zu bewirken.

Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist so aufgebaut, daß sie aufweist: ein Substrat aus einem festen Elektrolyten mit Sauerstoffionen-Leitfähigkeit; und eine Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium und eine Gegenelektrode aus Platin, welche auf dem Substrat aus dem festen Elektrolyten ausgebildet ist. An diese Vorrichtung wird eine Spannung angelegt, um von der Umwandlungselektrode Sauerstoff ansaugen oder abgeben zu lassen, wodurch NO elektrochemisch in NO<sub>2</sub> oxidiert oder NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird.

Weiterhin vorgesehen ist eine Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium, welche für ein Stickstoffoxid hohe Aktivität hat und auch bei einer Energieversorgung stabil ist, indem die Zusammensetzung und die Art und Weise der Umwandlungselektrode optimiert werden und ein drittes Element aus einem Edelmetall hinzugefügt wird.

Weitere Einzelheiten, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsformen anhand der Zeichnung.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Schnittdarstellung durch einen Stickstoffoxid-Sensor gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine auseinandergezogene perspektivische Darstellung des Aufbaus des Stickstoffoxid-Sensors gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 3 eine schematische Schnittdarstellung durch einen Stickstoffoxid-Sensor gemäß der vorliegenden Erfindung, der aus zwei Gaskammern aufgebaut ist;

Fig. 4 eine auseinandergezogene perspektivische Darstellung des Stickstoffoxid-Sensors mit den beiden Gaskammern gemäß Fig. 3;

Fig. 5 eine graphische Darstellung, in der ein Beispiel einer Beziehung zwischen einer elektrolytischen Spannung und einem elektrolytischen Strom in einer Sauerstoffatmosphäre oder in einer Atmosphäre, in der Sauerstoff und NOx zusammen vorhanden sind, dargestellt ist;

Fig. 6 eine graphische Darstellung, in der ein Beispiel der Beziehung zwischen einer elektrolytischen Spannung und einem elektrolytischen Strom in einer Atmosphäre, welche NO enthält oder in einer Atmosphäre, welche NO<sub>2</sub> enthält, dargestellt ist;

Fig. 7 eine graphische Darstellung; welche die Effekte oder Auswirkungen poröser Bauteile bei der Beziehung zwischen der NOx-Konzentration und den Sensorausgängen des Stickstoffoxid-Sensors mit einer Gaskammer zeigt;

Fig. 8 eine schematische Schnittdarstellung durch eine UmwandlungsVorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 9 eine schematische Schnittdarstellung durch einen Gesamtstickstoffoxid-Sensor der vorliegenden Erfindung des laminierten Typs;

Fig. 10 eine graphische Darstellung, welche die Abhängigkeit eines NO-Oxidationsstroms vom Ru-Zusatz in einer Pt-Ru-Umwandlungselektrode zeigt;

Fig. 11 eine graphische Darstellung, welche die Abhängigkeit des NO-Oxidationsstromes von einem stabilisierenden Zirkonzusatz in der Pt-Ru-Umwandlungselektrode zeigt;

Fig. 12 eine graphische Darstellung, welche die Abhängigkeit des NO-Oxidationsstromes von einer Elektrodenfilmdicke in der Pt-Ru-Umwandlungselektrode zeigt;

Fig. 13 eine graphische Darstellung, welche Beziehungen zwischen NO-Oxidationsströmen und Umwandlungselektrodenmaterialien in einer UmwandlungsVorrichtung der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 14 eine graphische Darstellung, welche die Abhängigkeit eines NO-Oxidationsstroms von einem Rh-Zusatz in einer Pt-Ru-Rh-Umwandlungselektrode zeigt;

Fig. 15 eine graphische Darstellung, welche die Beziehung zwischen den Sensorausgängen und den Umwandlungselektrodenmaterialien in einem Gesamtstickstoffoxid-Sensor des laminierten Typs der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 16 eine graphische Darstellung, welche die Beziehungen zwischen der Stabilität der Sensorausgänge und den Umwandlungselektrodenmaterialien in dem Gesamtstickstoffoxid-Sensor des laminierten Typs gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

Die Fig. 1 und 2 zeigen eine Ausführungsform eines Stickstoffoxid-Sensors, der gemäß der vorliegenden Erfindung aufgebaut ist und eine Gaskammer beinhaltet. Es versteht sich, daß der Aufbau dieses Sensors rein exemplarisch und illustrativ ist.

Ein Körper 1 oder 2 aus einem festen Elektrolyten oder ein Elektrolyt-Festkörper kann aus einer Vielzahl von Festkörperelektrolyten aufgebaut sein, beispielsweise aus stabilisierendem Zirkon oder teilweise stabilisierendem Zirkon und kann irgendein für Sauerstoffionen leitfähiges Material ungeachtet des Stabilisierungsmittels und seiner zugesetzten Menge verwenden. Der feste Elektrolyt 1, der einen Sauerstoffpumpenabschnitt 3 bildet, ist in Plattenform gegossen und an seinen beiden Hauptflächen mit einer NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode 3a und einer Pumpenelektrode 3b versehen, so daß er als Sauerstoffpumpe aktivierbar ist, indem eine bestimmte Spannung zwischen den beiden Elektroden 3a und 3b angelegt wird. Wenn eine Spannung positiver Polarität an die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode 3a und eine Spannung negativer Polarität an die Pumpenelektrode 3b angelegt wird, ist der Sauerstoffpumpenabschnitt 3 so betrieben, daß er Sauerstoff von einer mit der Umgebung in Verbindung stehenden Leitung 19a in eine Gaskammer 18 hineinpumpt oder liefert. Die Elektroden 3a und 3b werden durch Ausbilden einer Paste des Elektrodenmaterials durch ein Aufbringverfahren, beispielsweise ein Siebdruckverfahren und dann durch Ausbacken der Paste bei einer bestimmten Temperatur gebildet. Besonders bevorzugt werden die Elektroden fein ausgebildet und erhalten mehr aktive Punkte, welche zu der Pumpenwirkung beitragen, indem die Ausbildung durch ein Sputter-Filmauftragverfahren erfolgt. Von den Elektroden 3a und 3b ist wenigstens die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode 3a zur Anordnung in der Gaskammer 18 aus einem Material gefertigt, welches gegenüber NO<sub>x</sub>-Gas höheren elektrolytischen Stromwert hat als gegenüber Sauerstoff innerhalb eines bestimmten elektrolytischen Spannungsbereiches und besonders bevorzugt wird ein Material verwendet, welches gegenüber NO<sub>x</sub> eine stark katalysierende Aktivität hat. Dieses Elektrodenmaterial läßt sich wirkungsvoll durch eine Legierung oder Zusammensetzung bereitstellen, welche wenigstens eines der nachfolgenden Elemente enthält: Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Ruthenium, Gold, Silber, Chrom, Nickel, Mangan, Eisen, Kupfer, Wolfram, Zink oder Zinn. Die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode wird bevorzugt durch eine Legierung oder Zusammensetzung in Form von Pt-(1-20 Gew.-%)Rh und besonders bevorzugt durch eine Legierung aus Pt-3Gew.-%Rh ausgebildet.

Ein NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnitt 4 ist gebildet aus dem festen Elektrolytkörper 2, einer Erkennungselektrode 4a und einer Gegenelektrode 5. Zumindest die Erkennungselektrode 4a ist in der Gaskammer 18 ausgebildet, in welcher auch die Elektrode 3a des Sauerstoffpumpenabschnittes 3 angeordnet ist. Die Gegenelektrode 5 kann ebenfalls wie die Erkennungselektrode 4a in der Gaskammer 18 angeordnet werden. Wenn die Gegenelektrode 5 keine geringe Aktivität gegenüber NO<sub>x</sub> hat, übt sie jedoch einen Einfluß auf das Signal aus, welches das Erkennungssignal von der Erkennungselektrode ist und auf der NO<sub>x</sub>-Konzentration beruht. Somit wird die Gegenelektrode 5 bevorzugt in einer mit der Umgebung in Verbindung stehenden Leitung 19b angeordnet, welche sich zur Umgebungsluft oder einer Referenzatmosphäre hin öffnet. Alternativ hierzu kann die Erkennungselektrode 4a und/oder die Gegenelektrode 5 auf dem festen Elektrolyt 1 ausgebildet werden, der den Sauerstoffpumpenabschnitt 3 bildet. Die Erkennungselektrode 4a ist nicht speziell eingeschränkt, wenn sie aus einem Elektrodenmaterial gefertigt ist und gegenüber NO<sub>x</sub> aktiven Modus hat und wird durch Ausbilden einer Paste aus einem Elektrodenmaterial durch ein Filmverfahren oder das Siebdruckverfahren und durch nachfolgendes Ausbacken der Paste bei einer bestimmten Temperatur gebildet. Bevorzugt ist die Erkennungselektrode 4a eine Elektrode, welche besonders fein und mit vielen aktiven Punkten, welche beim Ansprechen auf NO<sub>x</sub> beitragen, gefertigt, indem das Sputterfilmauftragsverfahren oder dergleichen verwendet wird.

Der NO<sub>x</sub>-Erkennungsabschnitt 4 oder die Gaskammer 18 können die NO<sub>x</sub>-Gaskonzentration korrekt erfassen, wenn die Sauerstoffkonzentration im Bereich von 0,01 bis 10% liegt. Wenn die Sauerstoffkonzentration nicht weniger als 0,1% beträgt, wird jedoch das Ansprechverhalten verschlechtert. Wenn die Sauerstoffkonzentration nicht mehr als 5% beträgt, wird andererseits die Ansprechgeschwindigkeit mit der Verringerung der Empfindlichkeit für NO<sub>x</sub> eher abgesenkt. Der Sensor, der an einem Abschnitt anzuordnen ist und der hohes Ansprechverhalten oder eine hohe Ansprechgeschwindigkeit hat, arbeitet bevorzugt in einer Umgebung mit einer Sauerstoffkonzentration im Bereich von 0,1 bis 5%. Im Falle eines Kraftfahrzeuges ist der Verbrennungszustand, d. h. die Sauerstoffkonzentration im Abgas abhängig von dem Luft/Brennstoffverhältnis stark schwankend und es ist bevorzugt, einen Hilfs-Sauerstoffpumpenabschnitt 8 zu aktivieren, um die Sauerstoffkonzentration in dem NO<sub>x</sub>-Erkennungsabschnitt 4 oder in der Gaskammer 18 in einen Bereich zwischen 0,01 bis 10% zu bringen. Der Hilfs-Sauerstoffpumpenabschnitt 8 kann zumindest in entweder dem festen Elektrolytkörper 2 oder dem festen Elektrolytkörper angeordnet werden, in welchem sich die NO<sub>x</sub>-Gaserkennungselektrode 4a befindet. Der Hilfs-Sauerstoffpumpenabschnitt 8 ist zumindest in entweder dem festen Elektrolytkörper 1 oder dem festen Elektrolytkörper 2 in der gegossenen Plattenform mit einer Elektrode 8a versehen, welche innerhalb der Gaskammer 8 angeordnet ist, sowie einer Elektrode 8b, welche außerhalb hiervon angeordnet ist, so daß eine Aktivierung als Sauerstoffpumpe durch Anlegen einer Spannung zwischen diesen beiden Elektroden 8a und 8b möglich ist. Wenn die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer 18 unterhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs liegt, wird der Hilfs-Sauerstoffpumpenabschnitt 8 betrieben, um als Sauerstoffpumpe zu wirken, so daß Sauerstoff von der Elektrode 8b außerhalb der mit der Umgebung in Verbindung stehenden Kammer 18 angesaugt wird. Wenn die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer höher als der bestimmte Konzentrationsbereich ist, wird andererseits die Sauerstoffpumpe so betrieben, daß sie den Sauerstoff von der Elektrode 8a innerhalb der Gaskammer 18 herauspumpt oder abgibt. Die Elektroden 8a und 8b werden durch Ausbilden einer Paste eines Elektrodenmaterials durch das Filmauftragverfahren oder das Siebdruckverfahren und durch nachfolgendes Ausbacken der Paste bei einer bestimmten Temperatur gebildet. Bevorzugt sind die Elektroden 8a und 8b durch ein Sputter-Filmauftragverfahren oder dergleichen fein und mit mehr aktiven Punkten ausgebildet, welche zu dem Ansprechen auf NO<sub>x</sub> beitragen. Die Elektrode 8a, welche innerhalb der Gaskammer 18 angeordnet ist, leistet vorteilhafterweise keinen Beitrag bei der Umwandlung von NO<sub>x</sub>, sondern kann ausreichend angewendet werden, selbst wenn sie eine weitaus geringere NO<sub>x</sub>-Gasumwandlungsleistung als die der NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode 3a hat oder wenn sie unter derartigen Bedingungen betrieben wird.

Die Erkennung des NOx-Gases kann noch genauer gemacht werden, wenn ein Sauerstoffkonzentrationsfließabschnitt dem NOx-Gaserkennungsabschnitt oder den Sauerstoffpumpabschnitten 3 und 8 hinzugefügt wird, um die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer 18 zu steuern. In einem Abschnitt innerhalb der Gaskammer 18 im Nahbereich des NOx-Gaserkennungsabschnittes 4 ist in dem festen Elektrolytkörper 1 oder 2 eine Elektrode 7 zur Erkennung der Sauerstoffkonzentration ausgebildet, so daß die Sauerstoffkonzentration anhand eines Potentialunterschiedes zwischen der Gegenelektrode 5 des NOx-Gaserkennungsabschnittes und der Elektrode 7 gemessen wird. Hierbei ist die Gegenelektrode 5 besonders bevorzugt in dem Leitungsabschnitt 19b angeordnet, der mit der Atmosphärenluft oder einer Referenzatmosphäre in Verbindung steht. Durch Steuerung der Treiberspannung des Hilfs-Sauerstoffpumpabschnittes 8 mit der Sauerstoffkonzentration, welche von dem Sauerstoffsensorabschnitt gemessen wird, kann die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer 18 gesteuert werden, um die NOx-Gaskonzentration hochgenau zu erfassen. Die Sauerstoffkonzentrationserkennungselektrode 7 wird durch Ausbilden einer Paste des Elektrodenmaterials durch ein Filmabscheideverfahren, beispielsweise Siebdruck und nachfolgendes Ausbacken der Paste bei einer bestimmten Temperatur ausgebildet.

Mit dem erfindungsgemäßen Aufbau werden das Umwandeln des NO im Stickstoffoxidgas in NO<sub>2</sub>, des Stickstoffperoxidgases über NO<sub>2</sub> und des Gasgemisches an der NOx-Umwandlungselektrode 3a innerhalb der Gaskammer 18 des Sauerstoffpumpabschnittes 3, das Umwandeln von NO<sub>2</sub> in NO oder das Messen der Potentialdifferenz über dem festen Elektrolytkörper in dem NOx-Gaserkennungsabschnitt 4 durchgeführt. Um diese Abläufe sicherzustellen, ist die Betriebstemperatur so wichtig, daß der Sauerstoffpumpabschnitt 3 und der NOx-Gaserkennungsabschnitt 4a über einen Heizmechanismus in einem Temperaturbereich von 400 bis 750°C gesteuert werden müssen. Eine niedrige Temperatur von 400°C oder darunter macht insbesondere die Ionenleitfähigkeit des Festelektrolytkörpers so schlecht, daß es schwierig wird, einen stabilen Ausgang zu erhalten.

Bei einer Temperatur von 750°C oder darüber wird das NO so schwierig zu oxidieren, daß die durch die Erfindung beabsichtigten Messungen nicht durchgeführt werden können. Im Ergebnis muß zumindest der NOx-Gaserkennungsabschnitt 4 innerhalb des erwähnten Temperaturbereiches und bevorzugt innerhalb eines engeren Temperaturbereiches von 500 bis 700°C gehalten werden. Als Heizmechanismus kann eine Vorrichtung verwendet werden, welche durch Anheften einer Plattenheizung 6 mit einem eingelassenen Platinheizelement entweder an den festen Elektrolytkörper 2 mit dem Sauerstoffpumpabschnitt oder den NOx-Gaserkennungsabschnitt oder an eine Trennwand 15 der Leitung 19 gebildet wird. Selbstverständlich sollte die Heizung an den beiden Flächen so angeordnet werden, daß die Temperaturen des Sauerstoffpumpabschnittes und des NOx-Gaserkennungsabschnittes separat steuerbar sind, wobei die Temperatursteuerung geeigneterweise durch entweder eine Rückkopplungssteuerung abhängig von dem elektrischen Widerstand der Heizung selbst oder durch eine Rückkopplungssteuerung unter Verwendung eines separaten Temperatursensors, beispielsweise eines Thermokopplers durchgeführt wird.

Das Gas aus der zu überprüfenden Umgebung wird von einem Gaseinlaßanschluß 10 in die Gaskammer 18 eingebracht. Unter Berücksichtigung einer Langzeitstabilität der NOx-Umwandlungselektrode 3a und der Pumpenelektrode 3b, welche den Sauerstoffpumpabschnitt 3 bildet und des festen Elektrolytkörpers, der die beiden Elektroden bildet, ist die angelegte Spannung wünschenswerterweise 1,5 V oder weniger und der Gaseinlaßanschluß 10 benötigt einen derartigen Gasdiffusionswiderstand, daß das NOx bei der angelegten Spannung von 1,5 V oder weniger umgewandelt wird. Was den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt 8 zum Festsetzen der Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer 18 auf 0,01 bis 10% betrifft, ist es notwendig, daß die an den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt 8 angelegte Spannung 1,5 V oder weniger beträgt und daß der Gaseinlaßanschluß 10 einen derartigen Gasdiffusionswiderstand hat, daß die Sauerstoffkonzentration gesteuert wird.

Wenn in dem Sauerstoffpumpabschnitt 3 NO in NO<sub>2</sub> umgewandelt werden soll, oder in ein Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> oder ein Mischgas, wird ein Oxidationskatalysator 11 in der Gaskammer 18 ausgebildet, um zu verhindern, daß das umgewandelte Gas wieder zu NO reduziert wird. Wenn NO<sub>2</sub> in dem Sauerstoffpumpabschnitt 3 in NO umgewandelt wird, wird ein Reduktionskatalysator 11 in der Gaskammer 18 ausgebildet, um zu verhindern, daß das umgewandelte Gas wieder in NO<sub>2</sub> oxidiert wird.

Wenn die NOx-Umwandlungselektrode 3a des Sauerstoffpumpabschnittes und zumindest die Erkennungselektrode 4a, welche den NOx-Gaserkennungsabschnitt bilden, einander gegenüberliegend angeordnet sind, wird ein poröses Bauteil oder Element 12 zwischen die NOx-Umwandlungselektrode 3a und zumindest die Erkennungselektrode 4a geschaltet, um den Abstand zwischen den beiden Elektroden zu verringern, so daß das NOx, wenn es von dem Sauerstoffpumpabschnitt 3 umgewandelt wird, sofort von dem NOx-Gaserkennungsabschnitt erkannt werden kann. Das poröse Element oder Bauteil 12 kann noch wirksamer sein, wenn es als der oben erwähnte Oxidationskatalysator oder Reduktionskatalysator wirkt. Wenn das poröse Bauteil 12 aus einem Material mit hohen elektrischen Isolationseigenschaften gemacht wird, kann weiterhin der NOx-Gaserkennungsabschnitt ein Signal ausgeben, welches von der Spannung zum Antreiben des Sauerstoffpumpabschnittes 3 nicht beeinflusst wird. Selbst wenn das poröse Bauteil elektrische Leitfähigkeit hat, ergeben sich keine Probleme, wenn die Schaltkreise zur Herstellung des Sauerstoffpumpabschnittes und zur Herstellung des NOx-Gaserkennungsabschnittes vollständig voneinander getrennt sind.

Um ein reduktionshemmendes Gas, beispielsweise ein Kohlenwasserstoffgas oder CO-Gas ausreichend in ein harmloses Gas zu oxidieren, ist es vorteilhaft, einen vorläufigen Sauerstoffpumpabschnitt 9 stromauf zumindest der Erkennungselektrode anzuordnen. Dieser vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt 9 kann entweder zumindest an dem festen Elektrolytkörper 1 oder dem festen Elektrolytkörper 2 mit der Erkennungselektrode 4a angeordnet werden. Der vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt 3 ist mit einer Elektrode 9a versehen, die in der Gaskammer 18 und zumindest entweder dem plattenförmigen festen Elektrolytkörper 1 oder festen Elektrolytkörper 2 angeordnet ist, sowie mit einer Elektrode 9b, welche in der Leitung 19b angeordnet ist, so daß der vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt 9 als Sauerstoffpumpe wirkt, wenn zwischen den beiden Elektroden 9a und 9b eine Spannung angelegt wird. Wenn die Gaskammer 18 keinen Sauerstoff hat, der zum Oxidieren des reduzierenden Gases notwendig ist, wird der vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt 3 als Sauerstoffpumpe betrieben, um Sauerstoff in die Gaskammer 18 zu saugen oder zu pumpen. Es gibt keine Einschränkung hinsichtlich des Materials für die Elektroden 9a und 9b, wenn dieses Material eine elektrochemische Pumpwirkung durchführen kann. Die Elektroden 9a und 9b können durch Aufbringen einer Paste des Elektrodenmaterials durch ein

Filmabbildungsverfahren, beispielsweise einen Siebdruck und durch nachfolgendes Ausbacken der Paste bei einer bestimmten Temperatur hergestellt werden. Diese Elektroden werden bevorzugt sehr fein ausgebildet, um eine vermehrte Anzahl aktiver Punkte zu haben, welche an der Pumpwirkung teilhaben, was durch ein Sputter-Filmaufbringungsverfahren erfolgen kann. Weiterhin ist es vorteilhaft, Wechselwirkungen des Reduktionsgases durch Ausbildung zweier Gaskammern zu unterdrücken, wie in den Fig. 3 und 4 gezeigt und durch Anordnen des vorläufigen Sauerstoffpumpabschnittes 9 in der ersten Gaskammer 18 im Nahbereich des Gaseinlaßanschlusses 10.

In jeder der Anordnungen oder Konstruktionen gemäß den Fig. 1 bis 4 wird das Ausgangssignal des Sauerstoffsensorabschnittes, der in der Gaskammer angeordnet ist, dazu verwendet, das Ausgangssignal des NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnittes zu korrigieren, welches als der elektromotorische Wert von NO<sub>x</sub> erkannt wird, so daß der Einfluß der mit vorhandenen Sauerstoffkonzentration unterdrückt werden kann, um die Erkennungsgenauigkeit hinsichtlich des Stickstoffoxidgases zu verbessern. Wenn die Erkennungselektrode 4a eine elektrochemische Reaktion zwischen dem Sauerstoff und NO<sub>x</sub> induziert, um ein Mischpotential zu erstellen, werden andererseits die Erkennungselektrode 4a und die Gegenelektrode 5 in der gemeinsamen Gaskammer ausgebildet, so daß der Einfluß der mit vorhandenen Konzentration kaum empfangen wird, um die Erkennungsgenauigkeit des Stickstoffoxidgases zu verbessern und es unnötig zu machen, die Leitung für die Umgebung separat für die Gegenelektrode auszubilden.

Fig. 5 ist eine graphische Darstellung und zeigt ein Beispiel in der Beziehung zwischen einer angelegten Spannung zwischen den beiden Elektroden und einer elektrolytischen Spannung, wenn ein Paar von Platinelektroden auf dem festen Elektrolytkörper ausgebildet ist. Durch Festlegen der angelegten Spannung in einem Bereich, in dem der elektrolytische Stromwert in der NO<sub>x</sub> – also beispielsweise NO oder NO<sub>2</sub> – enthaltenden Atmosphäre höher ist als der in einer alleinigen Sauerstoffatmosphäre, wird die Umwandlung von NO<sub>x</sub> an der Sauerstoffpumpelektrode, beispielsweise die Oxidation von NO in NO<sub>2</sub> erleichtert. Die Eigenschaften ändern sich abhängig von dem Elektrodenmaterial oder dem Elektrodenmodus und es ist bevorzugt, die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode aus einem derartigen Elektrodenmaterial zu bilden, welches die Differenz zwischen dem elektrolytischen Stromwert von Sauerstoff bei einer bestimmten elektrolytischen Spannung und dem elektrolytischen Stromwert von NO<sub>x</sub> vergrößert.

Fig. 6 zeigt eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen einer angelegten Spannung zwischen den beiden Elektroden und einem elektrolytischen Strom, wenn das NO<sub>x</sub> in der zu messenden Umgebung NO oder NO<sub>2</sub> ist. Durch Betreiben des Sauerstoffpumpabschnittes bei einem elektrolytischen Spannungswert, bei dem der elektrolytische Strom für NO und der elektrolytische Strom für NO<sub>2</sub> gleich sind, wird keine vorherige Gasumwandlung von NO oder NO<sub>2</sub> bewirkt, selbst wenn der vorhandene Prozentsatz des Stickstoffoxidgases in der zu messenden Umgebung sich ändert, so daß der Gesamtgehalt von Stickstoffoxidgas leicht erkannt werden kann.

Der erfindungsgemäße Stickstoffoxidsensor ist so aufgebaut, daß er eine hohe Empfindlichkeit und ausgezeichnete Stabilität hat, indem die Sauerstoffpumpe zum Hinein- oder Hinauspumpen von Sauerstoff auf elektrochemischem Wege verwendet wird, so daß die gegenseitige Wechselwirkung oder Störung von Stickstoffoxidgasen entweder durch Umwandeln des Stickstoffoxidgases in der zu überprüfenden Umgebung (insbesondere NO und NO<sub>2</sub> an der NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode in der Gaskammer an den Elektroden, welche die Sauerstoffpumpe bilden) in NO<sub>2</sub>, ein Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und ihre Mischgase oder durch Umwandlung von NO<sub>2</sub> in NO unterdrückt wird.

Die Erfindung wird im Zusammenhang mit ihren Ausführungsformen näher erläutert, wobei diese Ausführungsformen jedoch nicht als einschränkend zu verstehen sind. Genauer beschrieben werden die Fälle, in denen NO-Gas in NO<sub>2</sub>-Gas, Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und Mischgase umgewandelt werden. Im Falle des Umwandeln von NO<sub>2</sub> in NO kann der Gesamtanteil von NO<sub>x</sub> als Ausgang von NO durch Invertieren der an die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode angelegte Spannung (in Entladerichtung) erkannt werden.

#### (Beispiel 1)

Bei der Anordnung von Fig. 1 ist der Stickstoffoxidsensor, der so aufgebaut ist, daß er den sauerstoffpumpabschnitt, den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt, den NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnitt und den sauerstoffsensorabschnitt enthält, auf nachfolgende Weise aus den nachfolgenden Materialien gefertigt: Der Sauerstoffpumpabschnitt wird aus einer Rohlage gefertigt, welche Zirkon enthält, das mit 6 mol% Yttrium stabilisiert ist und in eine Größe von 0,2×6×80 mm (Dicke×Breite×Länge) gegossen und bearbeitet ist; die Elektroden wurden durch Aufbringen von Elektrodenpasten durch ein Siebdruckverfahren auf die Abschnitte in der Gaskammer und der zur Umgebung führenden Leitung ausgebildet.

Die NO<sub>x</sub>-Umwandlungselektrode wurde aus Pt-3Gew.-%Rh gefertigt und die Pumpenelektrode wurde aus Pt gefertigt.

Der NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnitt wurde aus einer Rohlage gleichen Materials und gleicher Form wie der Sauerstoffpumpabschnitt gefertigt. Die Erkennungselektrode wurde durch Aufbringen einer zusammengesetzten Oxidpaste aus NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch ein Siebdruckverfahren ausgebildet und die Gegenelektrode wurde durch Aufbringen einer Pt-Paste durch ein Siebdruckverfahren gebildet. Die Gegenelektrode wurde am Abschnitt der zur Umgebung führenden Leitung ausgebildet. Hierbei wurde die zusammengesetzte NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Oxidpaste durch Pulverisieren von NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pulver aus der Festkörperphase durch eine Kugelmühle und durch nachfolgendes Drucken, gefolgt von Mischen des Pulvers mit Ethylzellulose und einem Verdünnungsmittel hergestellt.

Der Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt wurde auf einer Rohlage, auf der der Sauerstoffpumpabschnitt aufgebaut wurde, stromab des Sauerstoffpumpabschnittes ausgebildet. Sowohl die Elektroden in der Gaskammer als auch die Elektroden in dem zur Umgebung führenden Kanal oder in der zur Umgebung führenden Leitung wurden durch Aufbringen der Pt-Paste mittels Siebdruckverfahren ausgebildet. Der sauerstoffsensorabschnitt wurde auf der Rohlage aufgebaut, auf der der NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnitt angeordnet wurde. Die Sauerstoffkonzentrationserkennungselektrode in der Gaskammer wurde durch Aufbringen einer Pt-Paste mittels Siebdruckverfahren gebildet. Die Gegenelektrode ist mit derjenigen des NO<sub>x</sub>-Gaserkennungsabschnittes gemeinsam.

Die Heizung oder das Heizelement wurde aus einer Pt-Paste hoher Reinheit unterschiedlich von derjenigen für die Elektroden mittels eines Siebdruckverfahrens gebildet. Eine aufgedruckte Aluminiumschicht hoher Reinheit wurde auf

der Rohlage des gleichen Materials und der gleichen Größe wie des Sauerstoffpumpabschnittes ausgebildet und hierauf wurde ein Heizungsmuster gedruckt, worauf dann eine gedruckte Aluminiumschicht hoher Reinheit hierauf abgelegt wurde. Der Gaseinlaßanschluß hatte eine Größe von 0,02x0,5x1 mm (HöhexBreitexLänge). Eine die Gaskammer unterteilende Rohlage, welche die Gaskammer bildete, hatte eine Stärke von 0,2 mm.

Die Rohlagen mit den individuellen Elektroden und dem Heizelement hierauf wurden dann laminiert und bei 1.400 °C fünf Stunden lang gebacken, um einen Stickstoffoxidsensor zu erhalten, bei dem der Sauerstoffpumpabschnitt, der NOx-Gaserkennungsabschnitt und das Heizelement integriert waren.

Der so hergestellte Sensor wurde an seinem Ausgang überwacht, d. h. seine Ausgangssignale gemessen, wobei er mittels des eingebetteten Heizelementes bei 600°C gehalten wurde und wobei er in einem Simulationsgas mit bekannter Zusammensetzung angeordnet wurde. Die Hilfs-Sauerstoffpumpe wurde so gesteuert, daß die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer auf 4% eingestellt war. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt. Der Sensor erzeugte die Ausgänge oder Ausgangssignale, welche logarithmisch proportional zur Konzentration des (NO<sub>2</sub> + NO)-Gases sind und hatte eine höhere Empfindlichkeit als Vergleichssensoren, wie sie im Stand der Technik vorgeschlagen wurden, da die NOx-Umwandlungen durch Steuerung der Sauerstoffkonzentration durchgeführt wurden.

[Tabelle 1]

Nr.	Testgaszusammensetzung		NO + NO <sub>2</sub> (ppm)	Detektor-Ausgang (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)		
1	50	0	50	39
2	50	50	100	58
3	100	50	150	70
4	150	0	150	68
5	0	150	150	69
vergl. 1	50	0	50	35
vergl. 2	50	50	100	50
vergl. 3	100	50	150	60

(Beispiel 2)

Aufgebaut wurde ein Stickstoffoxidsensor, welcher den Sauerstoffpumpabschnitt, den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt, den vorläufigen Sauerstoffpumpabschnitt, den NOx-Gaserkennungsabschnitt und den Sauerstoffsensorabschnitt beinhalten. Materialien, Qualitäten, Größe und Ausbackbedingungen zur Herstellung der einzelnen Abschnitte mit Ausnahme des vorläufigen Sauerstoffpumpabschnittes waren identisch zu denjenigen von Beispiel 1. Der vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt wurde auf der Rohlage gebildet, auf der der Sauerstoffpumpabschnitt hergestellt worden war, und zwar stromauf des Sauerstoffpumpabschnittes. Sowohl die Elektroden in der Gaskammer als auch die Elektroden in der Leitung zur Umgebung hin wurden durch Aufbringen der Pt-Paste durch ein Siebdruck-Verfahren gebildet. Der so gefertigte Sensor wurde an seinen Ausgängen überwacht, wobei er durch den eingebetteten Heizer auf 600°C gehalten war und in einem Simulationsgas bekannter Zusammensetzung angeordnet war. Der vorläufige Sauerstoffpumpabschnitt wurde mit einer angelegten Spannung von 0,5 V so betrieben, daß er Sauerstoff in die Gaskammer saugte und die Hilfs-Sauerstoffpumpe wurde so gesteuert, daß der Sauerstoffkonzentrationsgehalt in der Gaskammer bei 4% festgesetzt war. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt. Die Ausgänge sind logarithmisch proportional zu der Konzentration des (NO<sub>2</sub> + NO)-Gases, ohne durch die Konzentrationen von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO und Sauerstoff beeinflusst zu sein.

[Tabelle 2]

Nr.	Testgaszusammensetzung						NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	Ausgang (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub>		
1	50	0	0.005	0	0	bal.	50	39
2	50	50	0.005	0	0	bal.	100	58
3	100	50	0.005	0	0	bal.	150	70
4	100	50	0.005	100	0	bal.	150	71
5	100	50	0.005	100	100	bal.	150	72
6	100	50	0.5	100	100	bal.	150	70
7	100	50	10	100	100	bal.	150	73

(Beispiel 3)

Der Stickstoffoxidsensor wurde so aufgebaut, daß er den Sauerstoffpumpabschnitt, den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt, den NOx-Gaserkennungsabschnitt, den Sauerstoffsensorabschnitt und das poröse Bauteil enthielt. Die Rohlage zur Unterteilung der Gaskammer zur Bildung der Gaskammer hatte eine Dicke von 40 µm und die Sauerstoffpumpelektrode und die NOx-Erkennungselektrode in der Gaskammer waren miteinander über einen porösen Aluminiumoxidfilm in Berührung. Weiterhin wurde ein Sensor hergestellt, bei dem die Sauerstoffpumpelektrode und die NOx-Erkennungselektrode in der Gaskammer miteinander über einem porösen Film in Verbindung waren, der Aluminiumoxid mit Palladium enthielt. Materialien, Qualitäten, Größen und Ausbackbedingungen zur Herstellung des Sauerstoffpumpabschnittes, des Hilfs-Sauerstoffpumpabschnittes, des NOx-Gaserkennungsabschnittes und des Sauerstoffsensorabschnittes waren identisch zu Beispiel 1. Die Gegenelektrode wurde in der zur Umgebung führenden Leitung ausgebildet und war gemeinsam mit der Gegenelektrode des Sauerstoffsensors ausgelegt.

Die so hergestellten Sensoren wurden an ihren Ausgängen getestet oder untersucht, wobei sie mit dem eingebetteten Heizelement auf 600°C gehalten wurden und in einer NOx-Umgebung mit 50 bis 400 ppm NO + 50 ppm NO<sub>2</sub> angeordnet waren. Die Hilfs-Sauerstoffpumpe wurde so gesteuert, daß die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer bei 4% lag. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Für Vergleichszwecke ist auch das Ergebnis dargestellt, welches unter Verwendung des Sensors von Beispiel 1 erhalten wurde. Die Abhängigkeit des Sensorausgangs von der NOx-Konzentration ist in dem Fall höher, wo die Sauerstoffpumpelektrode und die NOx-Erkennungselektrode über den porösen Aluminiumoxidfilm in Verbindung sind, was sich im Vergleich zu dem Sensor von Beispiel 1 ergibt, der kein poröses Bauteil enthält. Die Abhängigkeit des Sensorausganges von der NOx-Konzentration wird im Falle des porösen Films höher, der Aluminiumoxid mit Palladium enthält.

(Beispiel 4)

Es wurde ein Stickstoffoxidsensor hergestellt, der den Sauerstoffpumpabschnitt, den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt, den NOx-Gaserkennungsabschnitt, den Sauerstoffsensorabschnitt und das poröse Bauteil enthielt. Die Rohlage zur Abtrennung der Gaskammer hatte eine Dicke von 40 µm und die Sauerstoffpumpelektroden und die NOx-Erkennungselektroden in der Gaskammer waren miteinander über einen porösen Aluminiumoxidfilm in Verbindung. Die Materialien, Qualitäten, Größen und Ausbackzustände zur Herstellung des Hilfs-Sauerstoffpumpabschnittes, des NOx-Gaserkennungsabschnittes und des Sauerstoffsensorabschnittes waren identisch zu der Ausführungsform oder dem Beispiel 1. Die Gegenelektrode wurde in der zur Umgebung führenden Leitung ausgebildet und war mit der Gegenelektrode des Sauerstoffsensors gemeinsam. Der Sauerstoffpumpabschnitt enthielt die NOx-Umwandlungselektrode aus einem Material gemäß Tabelle 3, die Pumpelektrode wurde aus Platin gefertigt und Größe und Ausbackzustände waren identisch zu dem Beispiel 1.

Der so hergestellte Sensor wurde an seinen Ausgängen überwacht, wobei er mittels des eingebetteten Heizelementes auf 600°C erhitzt war und in einer NOx-Umgebung mit 100 ppm NO + 50 ppm NO<sub>2</sub> angeordnet war. Die Hilfs-Sauer-

stoffpumpe wurde so gesteuert, daß die Sauerstoffkonzentration in der Gaskammer bei 4% lag. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt. Jede der Sauerstoffpumpen erzeugt die Ausgangssignale mit ausreichender NOx-Empfindlichkeit aufgrund ausreichender NOx-Gasumwandlung.

[Tabelle 3]

Nr.	Sauerstoff- pumpen- elektrode	Testgaszusammensetzung		NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	Ausgang (mV)
		NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)		
1	Pt	100	50	150	60
2	Pt-3wt%Rh	100	50	150	70
3	Rh	100	50	150	68
4	Pt-5wt%Ir	100	50	150	66
5	Ir	100	50	150	63
6	Pt-5wt%Pd	100	50	150	69
7	Pd	100	50	150	67
8	Pt-5wt%Ru	100	50	150	63
9	Pt-5wt%Au	100	50	150	62
10	Pt-5wt%Ag	100	50	150	61
11	Pt-5wt%Cr	100	50	150	65
12	Pt-5wt%Ni	100	50	150	64
13	Pt-5wt% NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	50	150	63
14	Pt-5wt%Mn	100	50	150	66
15	Pt-5wt%Fe	100	50	150	60
16	Pt-5wt%Cu	100	50	150	62
17	Pt-5wt%W	100	50	150	63
18	Pt-5wt%Zn	100	50	150	62
19	Pt-5wt%Sn	100	50	150	64

Fig. 8 zeigt ein Beispiel einer Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung. Anhand

dieses in Fig. 8 gezeigten Ausführungsbeispiels sei der erfindungsgemäße Aufbau einer derartigen Umwandlungs-  
richtung näher erläutert.

Der sauerstoffionenleitende Elektrolytfestkörper oder Körper aus einem festen Elektrolyt ist als Sauerstoffionenleiter  
25 dargestellt, beispielsweise aus stabilisierendem Zirkon oder teilweise stabilisierendem Zirkon mit einer Sauerstoffio-  
nen-Leitfähigkeit, welche unabhängig von dem letztendlich verwendeten Stabilisierungsmittel oder der Menge des Sta-  
bilisierungsmittels ist. In jedem Fall ist ein fester Elektrolytkörper mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit bevorzugt.

Eine Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 ist entweder aus einem Material mit Platin und Ruthenium mit hoher  
Elektrodenreaktionsaktivität auf ein Stickstoffoxid innerhalb eines bestimmten Spannungsbereiches oder aus einem Ma-  
terial gefertigt, welches Platin, Ruthenium, ein drittes metallisches Element und einen Zusatz eines feinen Pulvers aus  
10 stabilisierendem Zirkon enthält. Das Edelmetallpulver kann beispielsweise eine Mischung oder ein Legierungsmaterial  
sein, ist jedoch bevorzugt ein feines Pulver einer Legierung. Die Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 aus Platin  
und Ruthenium ist beispielsweise aus einer Zusammensetzung aus Platin und 0,1 bis 20 Gew.-% von Ruthenium gefe-  
tigt, besonders bevorzugt einer Legierung aus Platin mit 1 bis 10 Gew.-% Ruthenium.

Die Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 aus Platin, Ruthenium und einem dritten Element ist beispielsweise  
15 eine Zusammensetzung aus Platin, 1 bis 5 Gew.-% Ruthenium und 0,1 bis 10 Gew.-% eines dritten Elementes und be-  
sonders bevorzugt ein Legierungsmaterial aus Platin, 3 bis 5 Gew.-% Ruthenium und 0,5 bis 5 Gew.-% eines dritten Ele-  
mentes. Hierbei ist das dritte Element bevorzugt Rhodium, Iridium, Palladium, Gold oder Silber.

Um die aktiven Punkte zu vermehren, wird die Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 weiterhin bevorzugt unter  
Hinzufügung von 5 bis 15 Gew.-% von stabilisierendem Zirkon zu dem Material der Umwandlungselektrode 26 herge-  
20 stellt. Der Elektrodenfilm kann seine elektrische Leitfähigkeit verlieren, wenn die Hinzufügung von stabilisierendem  
Zirkon 15 Gew.-% überschreitet. Die Dicke der Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 liegt bevorzugt im Bereich  
von 3 bis 30 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 15 µm.

Eine Gegenelektrode 27 ist beispielsweise aus Platin mit einer hohen Aktivität gegenüber Sauerstoff oder bevorzugt  
aus einem Material gefertigt, welches Platin und einen Zusatz von stabilisierendem Zirkonpulver enthält. Um die aktiven  
25 Punkte der Elektrode 27 gegenüber Sauerstoff zu erhöhen, indem die Drei-Phasen-Schnittstelle des Gases, der Elektrode  
und des festen Elektrolytkörpers erhöht wird, ist es bevorzugt, ein feines Pulver von Platin und ein feines Pulver aus sta-  
bilisierendem Zirkon zu verwenden. Die Gegenelektrode 27 aus Platin wird bevorzugt durch Hinzufügen von 5 bis 15  
Gew.-% von stabilisierendem Zirkon zu dem Gesamtgewicht von Platin und stabilisierendem Zirkon gefertigt. Die Dicke  
der Gegenelektrode 27 liegt bevorzugt in einem Bereich von 3 bis 30 µm.

Die Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode 26 und die Platin-Gegenelektrode 27 können durch Ausbilden einer Elek-  
trodenpaste mittels eines Filmabbildungsverfahrens, beispielsweise eines Siebdruckverfahrens und einem nachfolgen-  
den Ausbacken der Paste bei bestimmter Temperatur hergestellt werden.

Die Stickstoffoxid-Umwandlungsrichtung mit dem Aufbau gemäß Fig. 8 wird in einem Temperaturbereich von  
300 bis 800°C unter Anlegung einer Spannung von 0,1 bis 1,0 V gebracht, um Sauerstoff in die Umwandlungselektrode  
35 26 zu saugen oder hineinzupumpen, um NO in NO<sub>2</sub> zu oxidieren, oder um Sauerstoff aus der Umwandlungselektrode 26  
abzugeben oder herauszupumpen, wodurch NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird. Der Betrag der angelegten Spannung wird abhän-  
gig von der Betriebstemperatur ausgewählt, sowie von der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphärenluft und dem ver-  
wendeten Material für die Umwandlungselektrode.

Fig. 9 zeigt ein Beispiel eines Gesamtstickstoffoxidsensors vom Laminattyp, der durch Kombination der Stickstoff-  
oxid-Umwandlungsrichtung des Aufbaus gemäß Fig. 8 und eines Stickstoffoxid-Sensors des Mischpotentialtyps her-  
40 gestellt ist.

Bei dem Gesamtstickstoffsensor des Laminattyps sind eine Erkennungselektrode 28 des elektromotorischen Typs oder  
ein Sensor des Mischpotentialtyps und die Umwandlungselektrode 26 der Umwandlungsrichtung in einer Gaskam-  
mer 29 angeordnet und das Mischgas mit NO und NO<sub>2</sub> wird in ein einfaches oder einzelnes Gas aus NO oder NO<sub>2</sub> unter  
45 Verwendung der Umwandlungsrichtung umgewandelt, so daß die Stickstoffoxidgesamt-konzentration oder gesamte  
Stickstoffoxidkonzentration über den Sensor des elektromotorischen Krafttyps oder Mischpotentialtyps gemessen wird.

Der Sensor des elektromotorischen Krafttyps oder Mischpotentialtyps wird durch Ausbilden der Stickstoffoxid-Er-  
kennungselektrode 28 als Platin und Rhodium und einer Platin-Referenzelektrode 30 auf dem stabilisierenden Zirkon-  
substrat 25 gebildet.

50 Nachfolgend werden Beispiele näher erläutert.

#### (Beispiel 5)

Eine Umwandlungsrichtung mit dem Aufbau gemäß Fig. 8 wurde unter Verwendung einer Rohlage aus Zirkon mit  
55 6 mol% Yttrium als Stabilisator als Sauerstoffionenleiter hergestellt.

Diese Rohlage 25 wurde mit dem Streichmesserverfahren mit einer Dicke von ungefähr 0,3 mm hergestellt. Die Um-  
wandlungselektrode 26 und die Platin-Gegenelektrode 27 wurden durch Aufbringen einer Elektrodenpaste mittels Sieb-  
druckverfahren hergestellt. Die Paste der Umwandlungselektrode wurde durch Hinzufügen des feinen Pulvers aus 6  
60 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon zu entweder einer Mischung aus feinem Platinpulver und feinem Rutheniumpulver  
(Ru) oder einer feinen Legierungspulvermischung aus Platin und Ruthenium und durch Hinzufügen einer bestimmten  
Menge eines organischen Bindemittels oder organischen Lösungsmittels zu der Mischung oder dem feinen Pulver und  
durch Verkneten hergestellt. Die Menge von Ruthenium betrug 0,1 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge aus Platin und Ru-  
thenium.

Die Paste für die Platin-Gegenelektrode 27 wurde durch Hinzufügen einer bestimmten Menge eines organischen Bin-  
demittels oder Lösungsmittels zu einem feinen Pulver aus Platin und feinem Pulver aus stabilisierendem Zirkon und  
65 durch Verkneten hergestellt. Die so vorbereitete Rohlage wurde bei 1.400°C ausgebacken, um Platin-Leitungen an den  
Elektroden anzubringen. Die ausgebackene Elektrodenfläche betrug 2 mm×3,5 mm.

Die Oxidierungsfähigkeit von NO wurde hauptsächlich als die Stickstoffoxid-Umwandlungsfähigkeit ermittelt. Die

Umwandlungsvorrichtung wurde auf 600°C erhitzt und eine Spannung von 0,1 bis 1,0 V wurde mit Bezug auf die Platin-Gegenelektrode 27 an die Umwandlungselektrode 26 angelegt. Ein Gas, in welchem 4% Sauerstoff 300 ppm von NO, verdünnt mit Stickstoff, hinzugefügt war und 4% Sauerstoffgas verdünnt mit Stickstoff wurden individuell den Umwandlungselektroden zugeführt. Der durch die Umwandlungsvorrichtung fließende Strom wurde gemessen und die Stromdifferenz wurde als NO-Oxidationsstrom definiert und als die NO-Oxidationsfähigkeit der Umwandlungselektroden ermittelt.

Fig 10 zeigt die Abhängigkeit des NO-Oxidationsstroms von dem Ru-Anteil in der Umwandlungsvorrichtung, bei der eine Spannung von 0,5 V angelegt wurde. Bei der Umwandlungselektrode 26 aus Platin und Ruthenium wurde der NO-Oxidationsstrom für einen Rutheniumbetrag in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% bezüglich des Gesamtgewichtes von Platin und Ruthenium ermittelt. Der NO-Oxidationsstrom zeigte einen Maximalwert in der Nähe von 5 Gew.-% und war um 20% oder mehr höher als bei einer Umwandlungselektrode nach dem Stand der Technik bestehend aus Platin und Rhodium.

#### (Beispiel 6)

Die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung wurde wie in Beispiel 5 hergestellt. Bei der Umwandlungselektrode 26 aus Platin und Ruthenium wurde bei einem konstanten Zusatz von Ruthenium mit 5 Gew.-% die Hinzufügung von 6 mol% mit Yttrium stabilisiertem Zirkon einer Partikelgröße von 0,1 bis 5 µm von 1 Gew.-% auf 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15 Gew.-% und 20 Gew.-% geändert. Fig. 11 zeigt die Beziehung zwischen dem NO-Oxidationsstrom und der Zusatzmenge von stabilisierendem Zirkonium bei einer angelegten Spannung von 0,5 V und einer Temperatur von 600°C. Je mehr Zirkon hinzugefügt wird, um so mehr wird der Partikelwachstum von Edelmetall beim Ausbackvorgang unterdrückt, so daß eine feinere Elektrode erhalten wird.

Durch Hinzufügen des stabilisierenden Zirkons wird weiterhin die Drei-Phasen-Schnittstelle erhöht, um die Aktivität der Elektroden anzuheben. Bei einer überhöhen Hinzufügung von Zirkon kann jedoch eine elektrische Leitfähigkeit zwischen den Edelmetallpartikeln nicht erhalten werden, so daß die Funktion der Elektroden verloren geht. Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung herausgestellt, daß der beste oder höchste NO-Oxidationsstrom vorhanden ist, wenn ungefähr 10 Gew.-% Zirkon hinzugefügt wird.

Die Menge von hinzuzufügendem Zirkon muß jedoch mehr oder weniger abhängig von dem Partikeldurchmesser des Zirkonpulvers geändert werden. Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß der Elektrodenfilm keine elektrische Leitfähigkeit hat, wenn 20 Gew.-% von stabilisierendem Zirkon hinzugefügt wird.

#### (Beispiel 7)

Untersucht wurde die Abhängigkeit des NO-Oxidationsstroms der Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung gemäß Beispiel 5 von der Filmdicke der Umwandlungselektrode.

Die Umwandlungselektrode bzw. deren Zusammensetzung betrug 85 Gew.-% Platin, 5 Gew.-% Ruthenium und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon, wobei die Elektrodenfilmdicke von 3 auf 5, 9, 16, 23 und 37 µm geändert wurde. Der NO-Oxidationsstrom einer jeden derartigen Umwandlungselektrode bei einer angelegten Spannung von 0,5 V und einer Temperatur von 600°C ist in Fig. 12 dargestellt. Ein hoher NO-Oxidationsstrom wurde im Nahbereich einer Elektrodenstärke von 10 µm erhalten. Je dicker die Umwandlungselektrode wird, um so mehr werden die aktiven Punkte. Eine sehr dicke Umwandlungselektrode verschlechtert jedoch das Eindringvermögen von Gas.

#### (Beispiel 8)

Die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung wurde wie in Beispiel 5 hergestellt, jedoch hatte die NO<sub>2</sub>-Umwandlungselektrode eine Zusammensetzung aus 82 Gew.-% Platin, 5 Gew.-% Ruthenium, 3 Gew.-% eines dritten Elementes und 10 Gew.-% eines mit 6 mol% Yttrium stabilisierten Zirkons. Als drittes Element wurde Rhodium oder Iridium oder Palladium oder Gold oder Silber hinzugefügt. Das Edelmetallpulver aus den drei verwendeten Komponenten war eine Pulvermischung aus einzelnen Edelmetallen oder ein feines Legierungspulver.

Die Ergebnisse des NO-Oxidationsstromes, der unter Bedingungen ähnlich wie in Beispiel 5 gemessen wurde, sind in Fig. 13 dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind in Fig. 13 die NO-Oxidationsströme, welche unter ähnlichen Bedingungen gemessen wurden, für eine Umwandlungselektrode aus 85 Gew.-% Platin, 5 Gew.-% Ruthenium und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon und für eine Umwandlungselektrode aus 87 Gew.-% Platin, 3 Gew.-% Rhodium und 10 Gew.-% eines mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon dargestellt.

Bei jeder der NO-Umwandlungselektroden, welche hohe NO-Oxidationsströme zeigten, hatten die Umwandlungselektroden aus Platin und Ruthenium einen höheren NO-Oxidationsstrom als diejenigen Umwandlungselektroden aus Platin und Rhodium. Es wurde weiterhin festgestellt, daß der NO-Oxidationsstrom durch Hinzufügen von Rhodium als drittes Element zu Platin und Ruthenium erhöht wurde.

#### (Beispiel 9)

Die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung wurde wie im Beispiel 8 hergestellt. In der Umwandlungselektrode bestehend aus Platin, Ruthenium und Rhodium waren die Mengen der Zusätze von Ruthenium und Zirkon auf 5 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% festgelegt und der Zusatz von Rhodium als drittes Element wurde von 0,5 Gew.-% auf 1 Gew.-%, 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% geändert. Die Abhängigkeit des NO-Oxidationsstromes vom Rhodiumgehalt bei einer angelegten Spannung von 0,5 V und einer Temperatur von 600°C ist in Fig. 14 dargestellt.

Es zeigte sich, daß der NO-Oxidationsstrom erheblich verringert wird, wenn die zugefügte Menge von Rhodium 5 Gew.-% übersteigt. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß ein hoher NO-Oxidationsstrom im Nahbereich eines Rhodiumge-

haltes von 3 Gew.-% vorhanden ist.

Ein Gesamtstickstoffoxidsensor des Laminattyps mit einem Aufbau gemäß Fig. 9 wurde durch Verwendung einer Rohlage aus mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon mit einer Dicke von ungefähr 0,3 mm hergestellt. In der Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung wurden die Umwandlungselektrode und die Platin-Gegenelektrode durch ein Siebdruckverfahren hergestellt. Die Ausgänge des Sensors wurden verglichen, indem eine Umwandlungselektrode mit 85 Gew.-% Platin, 5 Gew.-% Ruthenium und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon und eine Umwandlungselektrode mit 87 Gew.-% Platin, 3 Gew.-% Rhodium und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon hergestellt wurden. Die Platin-Gegenelektrode hatte eine Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Platin und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon.

Der Stickstoffoxidsensor des elektromotorischen Krafttyps oder Mischpotentialtyps wurde wie die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung hergestellt. Die Erkennungselektrode hatte jedoch eine Zusammensetzung aus 85 Gew.-% Platin, 5 Gew.-% Rhodium und 10 Gew.-% von mit 6 mol% Yttrium stabilisiertem Zirkon.

Der Gesamtstickstoffoxidsensor des Laminattyps mit dem Aufbau von Fig. 9 wurde durch Kontakt-Bondieren der Stickstoffoxidsensorlage des elektromotorischen Krafttyps oder Mischpotentialtyps, der Lage der Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung, der die Gaskammer bildenden Zirkon-Rohlage und der Lage mit dem Heizelement und durch Zusammenbacken der verbundenen Lagen bei 1.400°C hergestellt.

Die Potentialdifferenz zwischen der Erkennungselektrode und der Referenzelektrode wurde bei Anlegen einer Spannung von 0,5 V an die Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung bei 600°C und bei Beliefern des Sensors mit einem Meßgas gemessen, wobei einer Stickstoffbasis 4% Sauerstoff und 50 bis 400 ppm von NO oder NO<sub>2</sub> hinzugefügt wurde. Da das Potential an der Referenzelektrode in der Atmosphärenluft zu jeder Zeit konstant war, wurde die elektromotorische Kraft (EMF) der Erkennungselektrode als Ausgang des Sensors gemessen.

Fig. 15 vergleicht die Ausgänge der Sensoren des Laminattyps, welche unterschiedliche Umwandlungselektrodenmaterialien verwenden. Es zeigt sich, daß der Ausgang des Sensors, der eine Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium verwendete, höher war als der Ausgang eines Sensors, der eine Umwandlungselektrode aus Platin und Rhodium verwendete. Bei 600°C und einer angelegten Spannung von 0,5 V wurden weiterhin die Beziehungen zwischen den Ausgängen zweier Sensoren für ein Mischgas mit 50 ppm NO und 50 ppm NO<sub>2</sub> und die Einschaltzeitdauer der Anlegespannung an die Umwandlungsvorrichtung untersucht, wobei die entsprechenden Ergebnisse in Fig. 16 dargestellt sind. Wenn die Einschaltzeiten länger werden, wird der Ausgang des Sensors mit der Umwandlungselektrode aus Platin und Rhodium höher.

Andererseits hat sich herausgestellt, daß der Ausgang des Sensors mit einer Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium mehr oder weniger schwankt, jedoch im wesentlichen stabil ist. Durch Verwendung der Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium wird somit der Ausgang des Sensors höher und stabiler als bei einem Sensor nach dem Stand der Technik.

Durch den Stickstoffoxid-Sensor gemäß der vorliegenden Erfindung wird in dem Stickstoffoxidgas in der zu untersuchenden Umgebung NO in dem Gasgemisch aus NO und NO<sub>2</sub> wirksam in NO<sub>2</sub> umgewandelt, ein Stickstoffperoxidgas wird über NO<sub>2</sub> und Gasgemische in NO bzw. NO<sub>2</sub> in NO umgewandelt, so daß die Potentialdifferenz, welche auf dem gesamten Stickstoffoxidgas basiert, mit hoher Empfindlichkeit zwischen der Erkennungselektrode und der Gegenelektrode erfaßt werden kann.

Durch Verwenden der Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium mit höherer Stickstoffoxid-Umwandlungsfähigkeit als eine Umwandlungselektrode aus Platin und Rhodium wird der Ausgang des Gesamtstickstoffoxidsensors des Laminattyps gemäß Fig. 9 angehoben, so daß Stickstoffoxid mit niedrigerer Konzentration erkannt werden kann. Da die Konzentrationsabhängigkeit des Sensorausganges einen hohen Gradienten hat, läßt sich weiterhin die Genauigkeit und das Auflösungsvermögen in der Konzentrationsmessung von Stickstoffoxid verbessern. Weiterhin verschlechtert sich der Ausgang des Sensors auch dann nicht, wenn die Energieversorgung kontinuierlich angelegt wird, so daß ein stabiler Sensorausgang erhalten werden kann.

#### Patentansprüche

1. Ein Stickstoffoxidsensor mit:
  - einem Sauerstoffpumpabschnitt mit wenigstens einem Paar von Elektroden, welche auf einem festen Elektrolytkörper zum elektrochemischen Ansaugen von Sauerstoffgas angeordnet sind;
  - einem NOx-Gaserkennungsabschnitt mit einer Erkennungselektrode und einer Gegenelektrode, welche auf dem festen Elektrolytkörper zur Erkennung von NOx angeordnet sind, wobei eine der Elektroden des Sauerstoffpumpabschnittes und entweder die Erkennungselektrode oder die Gegenelektrode und die Gegenelektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes in einer Gaskammer angeordnet sind, welche mit einer zu überwachenden Umgebung in Verbindung steht; und
  - einem Heizmechanismus zum Halten des Sauerstoffpumpabschnittes und des NOx-Gaserkennungsabschnittes innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, wobei eine NOx-Gaskonzentration anhand einer Potentialdifferenz zwischen der Erkennungselektrode und der Gegenelektrode erkannt wird, wobei
  - diejenige Elektrode der Elektroden, welche den Sauerstoffpumpabschnitt bilden und welche in der Gaskammer ausgebildet ist, in der zumindest die Erkennungselektrode angeordnet ist, mit einer NOx-Umwandlungsfunktion versehen ist, welche eine höhere elektrolytische Leistung hat, bei der der elektrolytische Strom beim Vorhandensein von NOx höher als im Falle des Vorhandenseins von nur Sauerstoff innerhalb eines bestimmten angelegten Spannungsbereiches und bei der gleichen Sauerstoffkonzentration ist, und wobei
  - das Stickstoffoxidgas, das hauptsächlich in der zu überwachenden Atmosphäre vorhanden ist, an der NOx-Umwandlungselektrode oxidiert wird, so daß es in ein NO<sub>2</sub>-Gas oder Peroxide von Stickstoffoxidgas über NO<sub>2</sub> und deren Gasgemische umgewandelt wird.
2. Ein Stickstoffoxidsensor mit:

- einem Sauerstoffpumpabschnitt mit wenigstens einem Paar von Elektroden, welche auf einem festen Elektrolytkörper zum elektrochemischen Abgeben von Sauerstoffgas angeordnet sind;
- einem NOx-Gaserkennungsabschnitt mit einer Erkennungselektrode und einer Gegenelektrode, welche auf dem festen Elektrolytkörper zur Erkennung von NOx angeordnet sind, wobei der Sauerstoffpumpabschnitt und der NOx-Gaserkennungsabschnitt in einer Gaskammer angeordnet sind und eine der Elektroden des Sauerstoffpumpabschnittes und entweder die Erkennungselektrode oder die Gegenelektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes in einer Gaskammer angeordnet sind, welche mit einer zu überwachenden Umgebung in Verbindung steht; und
- einem Heizmechanismus zum Halten des Sauerstoffpumpabschnittes und des NOx-Gaserkennungsabschnittes innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, wobei eine NOx-Gaskonzentration anhand einer Potentialdifferenz zwischen der Erkennungselektrode und der Gegenelektrode erkannt wird, wobei
- diejenige Elektrode der Elektroden, welche den Sauerstoffpumpabschnitt bilden und welche in der Gaskammer ausgebildet ist, in der zumindest die Erkennungselektrode angeordnet ist, mit einer NOx-Umwandlungsfunktion versehen ist, welche eine höhere elektrolytische Leistung hat, bei der der elektrolytische Strom beim Vorhandensein von NOx höher als im Falle des Vorhandenseins von nur Sauerstoff innerhalb eines bestimmten angelegten Spannungsbereiches und bei der gleichen Sauerstoffkonzentration ist, und wobei
- das Stickstoffoxidgas, das hauptsächlich in der zu überwachenden Atmosphäre vorhanden ist, an der NOx-Umwandlungselektrode reduziert wird, so daß es in NO umgewandelt wird.
3. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 1 oder 2, weiterhin mit: einem Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt zur Steuerung der Sauerstoffkonzentration im NOx-Gaserkennungsabschnitt auf einen bestimmten Wert innerhalb eines Bereiches von 0,01 bis 10%; und einem Sauerstoffsensordesign zum Erkennen der Sauerstoffkonzentration des NOx-Gaserkennungsabschnittes, so daß die an den Hilfs-Sauerstoffpumpabschnitt angelegte Treiberspannung über die Sauerstoffkonzentration gesteuert wird, welche von dem Sauerstoffsensor gemessen wird.
  4. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiterhin mit: einem vorläufigen Sauerstoffpumpabschnitt mit einer Elektrode in einem Abschnitt näher an einem Gaseinlaßanschluß zum Einbringen des zu messenden Gases als zumindest die Erkennungselektrode, um ein reduzierendes störendes Gas einschließlich Kohlenwasserstoffgas oder CO zu oxidieren, um es zu einem nicht störenden Gas zu machen.
  5. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 1, weiterhin mit: einem Oxidationskatalysator zwischen dem Sauerstoffpumpabschnitt und dem NOx-Gaserkennungsabschnitt zum Halten der umgewandelten Stickstoffoxidgase in der Gaskammer, d. h. NO in dem hauptsächlich aus NO und NO<sub>2</sub> bestehenden Stickstoffoxidgas, um es in NO<sub>2</sub> oder Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und deren Mischgase umzuwandeln und um zu verhindern, daß das umgewandelte Gas wieder reduziert wird, bevor das umgewandelte Gas die Erkennungselektrode erreicht.
  6. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 1, weiterhin mit: einem Reduktionskatalysator zwischen dem Sauerstoffpumpabschnitt und dem NOx-Gaserkennungsabschnitt zum Halten der umgewandelten Stickstoffoxidgase in der Gaskammer, d. h. NO<sub>2</sub> in dem hauptsächlich aus NO und NO<sub>2</sub> bestehenden Stickstoffoxidgas, um es in NO umzuwandeln und um zu verhindern, daß das umgewandelte Gas wieder oxidiert wird, bevor das umgewandelte Gas die Erkennungselektrode erreicht.
  7. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Gaseinlaßanschluß zum Einbringen des zu messenden Gases in die Gaskammer einen Gasdiffusionswiderstand hat, der in der Lage ist, das Stickstoffoxidgas in dem zu messenden Gas in NO<sub>2</sub> oder NO umzuwandeln, wenn die an den Sauerstoffpumpabschnitt angelegte Spannung bei 1,5 V oder darunter liegt.
  8. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei eine der Elektroden des Sauerstoffpumpabschnittes und zumindest die Erkennungselektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes mit ihren Flächen einander gegenüberliegend in der Gaskammer angeordnet sind.
  9. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 8, wobei ein poröser Körper zwischen eine der Elektroden des Sauerstoffpumpabschnittes und zumindest die Erkennungselektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes gesetzt ist.
  10. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 9, wobei das poröse Bauteil, welches zwischen die eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und zumindest die Erkennungselektrode des NOx-Gaserkennungsabschnittes gesetzt ist, ein hohes elektrisches Isolationsvermögen hat.
  11. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei von den den Sauerstoffpumpabschnitt bildenden Elektroden zumindest diejenige Elektrode, welche in der Gaskammer angeordnet ist, aus einem Material gefertigt ist, welches für NOx-Gase hohe katalytische Aktivität hat.
  12. Ein Stickstoffoxidsensor nach Anspruch 11, wobei von den den Sauerstoffpumpabschnitt bildenden Elektroden zumindest diejenige Elektrode, welche in der Gaskammer angeordnet ist, aus einem Material gefertigt ist, welches zumindest ein Element aus der nachfolgenden Gruppe enthält: Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Ruthenium, Gold, Silber, Chrom, Nickel, Mangan, Eisen, Kupfer, Wolfram, Zink oder Zinn.
  13. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Sauerstoffpumpabschnitt bei einer elektrolytischen Spannung betrieben wird, bei der der elektrolytische Strom für NO und der elektrolytische Strom für NO<sub>2</sub> oder Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und deren Mischgase gleich ist.
  14. Ein Stickstoffoxidsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die NOx-Erkennungselektrode das Mischpotential mit einer elektrochemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und NOx erzeugt, so daß das auf der NOx-Gaskonzentration beruhende Potential zwischen der NOx-Erkennungselektrode und ihrer Gegenelektrode gemessen wird.
  15. Eine Stickstoffoxid-Umwandlungsvorrichtung mit: einem festen Elektrolytsubstrat mit Sauerstoffionenleitfähigkeit; und einer Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium (Ru) und einer Gegenelektrode aus Platin, welche auf dem festen Elektrolytsubstrat ausgebildet ist, wobei eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt ist, um entweder NO elektrochemisch in NO<sub>2</sub>, ein Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und deren Mischgase oder um

NO<sub>2</sub> in NO umzuwandeln.

16. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung mit:

einem festen Elektrolytsubstrat mit Sauerstoffionenleitfähigkeit; und

einer Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin, Ruthenium (Ru) und einem dritten Element und einer Gegenelektrode aus Platin auf dem festen Elektrolytsubstrat, wobei das dritte Element eines oder eine beliebige Kombination aus Rhodium, Iridium, Palladium, Gold oder Silber ist und wobei eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt ist, um entweder NO elektrochemisch in NO<sub>2</sub>, ein Stickstoffperoxidgas über NO<sub>2</sub> und deren Mischgase oder um NO<sub>2</sub> in NO umzuwandeln.

17. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 15, wobei in der Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin und Ruthenium die Menge von Ruthenium 0,01 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichtes aus Platin und Ruthenium beträgt.

18. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 16, wobei in der Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode aus Platin, Ruthenium und dem dritten Element die Menge des dritten Elementes 0,1 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes von Platin, Ruthenium und dem dritten Element beträgt.

19. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 17 oder 18, wobei stabilisierendes Zirkonium mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 µm mit 5 bis 15 Gew.-% des Gesamtgewichtes aus dem Edelmetall und dem stabilisierenden Zirkon zu der Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode hinzugefügt wird.

20. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 19, wobei der feste Elektrolyt mit der Sauerstoffionenleitfähigkeit stabilisierendes Zirkon oder teilweise stabilisierendes Zirkon ist.

21. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 20, wobei die Stickstoffoxid-Umwandlungselektrode eine Elektrodenfilmdicke von 3 bis 30 µm hat.

22. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 21, wobei die angelegte Spannung auf 0,1 bis 1,0 V gelegt wird und wobei die Betriebstemperatur auf 300 bis 800°C gesetzt wird.

23. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 22, wobei das Stickstoffoxid durch Betreiben der Vorrichtung in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 50% umwandelbar ist.

24. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 23, wobei die Platin-Gegenelektrode eine Filmdicke von 3 bis 30 µm hat, indem stabilisierendes Zirkon mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 5 µm mit 5 bis 15 Gew.-% des Gesamtgewichtes aus Platin und stabilisierendem Zirkon hinzugefügt wird.

25. Eine Stickstoffoxid-UmwandlungsVorrichtung nach Anspruch 24, wobei sie mit einem Stickstoffoxidsensor des Mischpotentialtyps kombiniert ist, um eine Gesamt-Stickstoffoxidkonzentration zu messen.

---

Hierzu 14 Seite(n) Zeichnungen

---

— 6 —

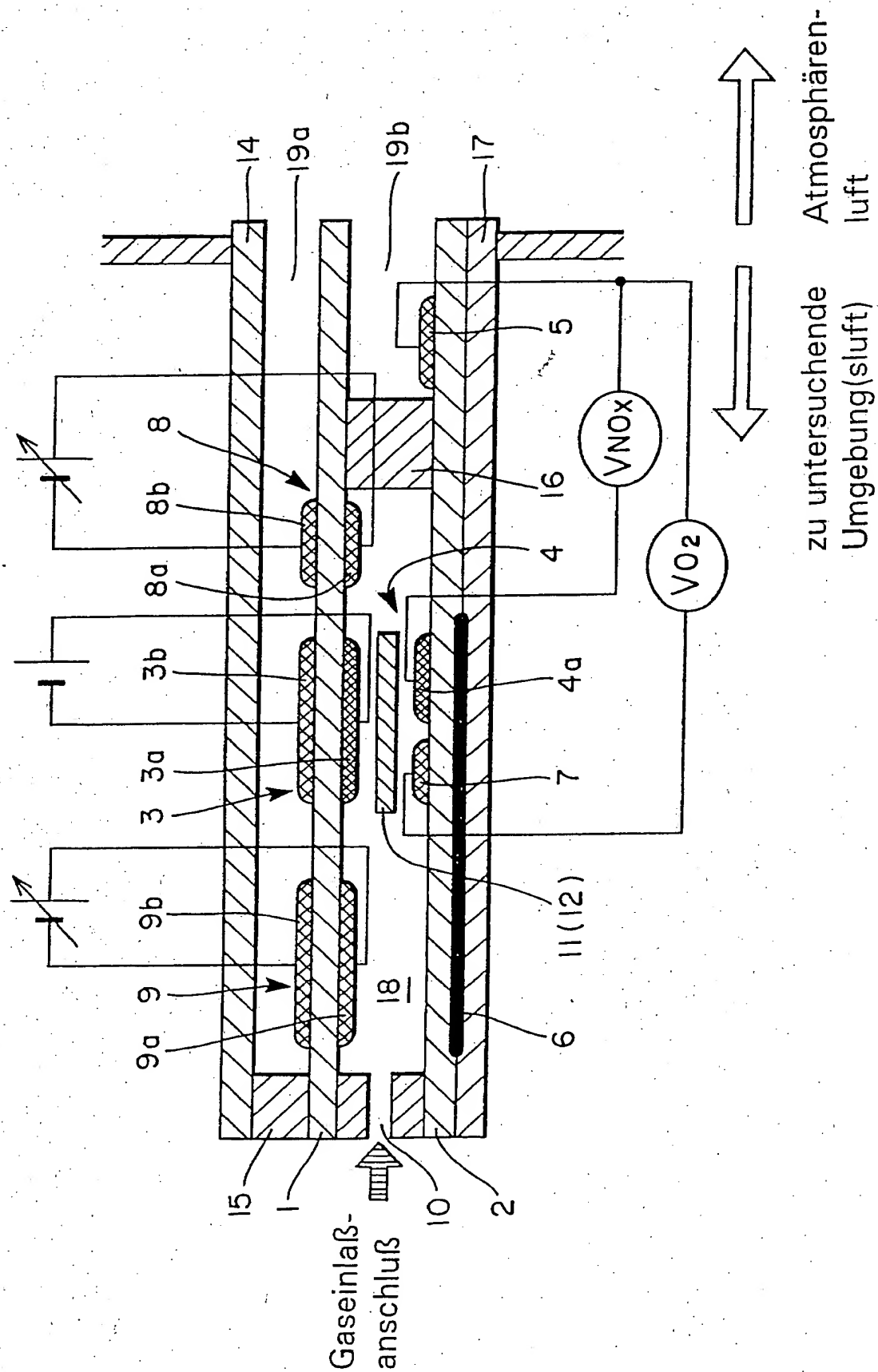


FIG 2

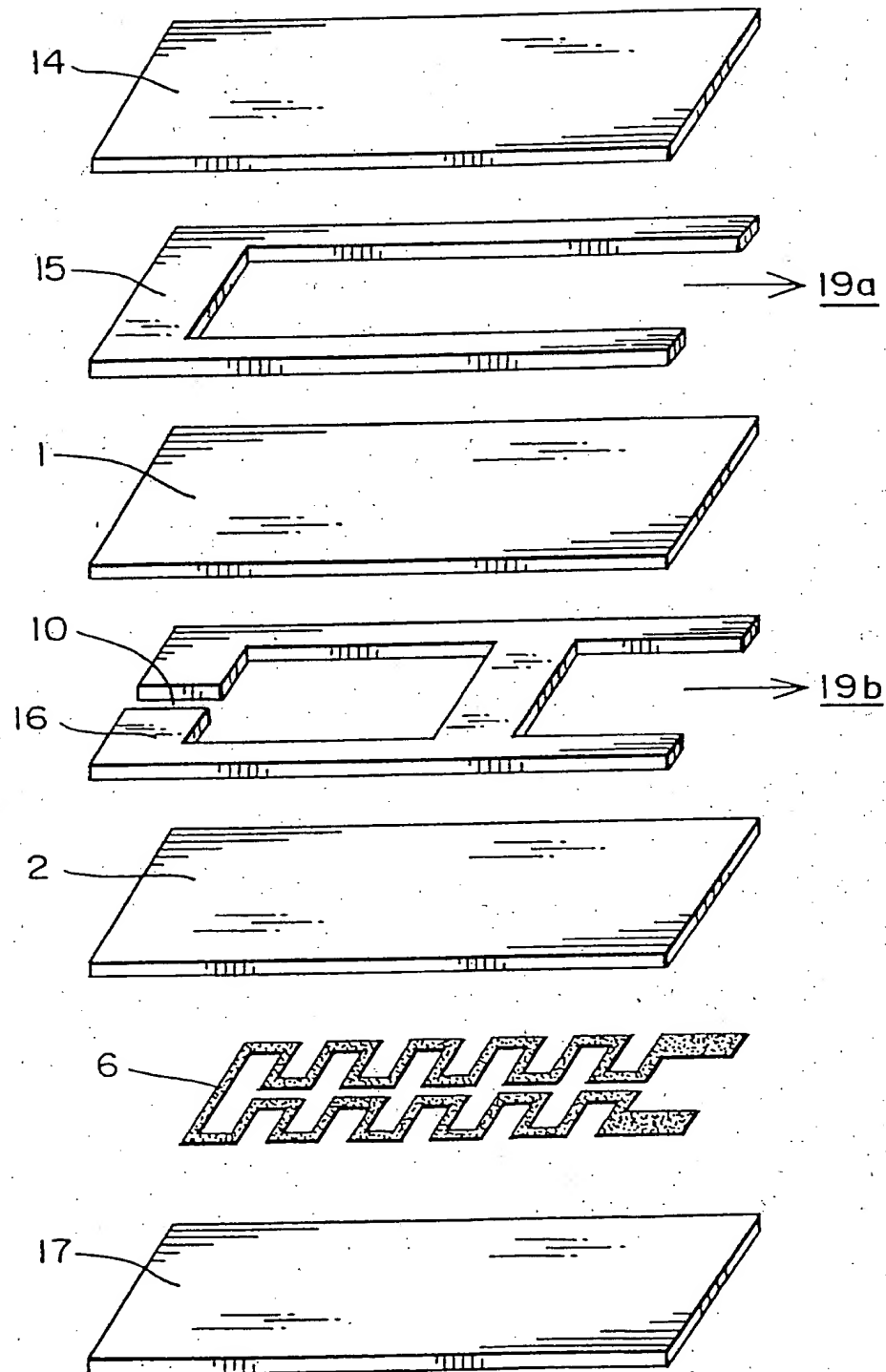


FIG. 3

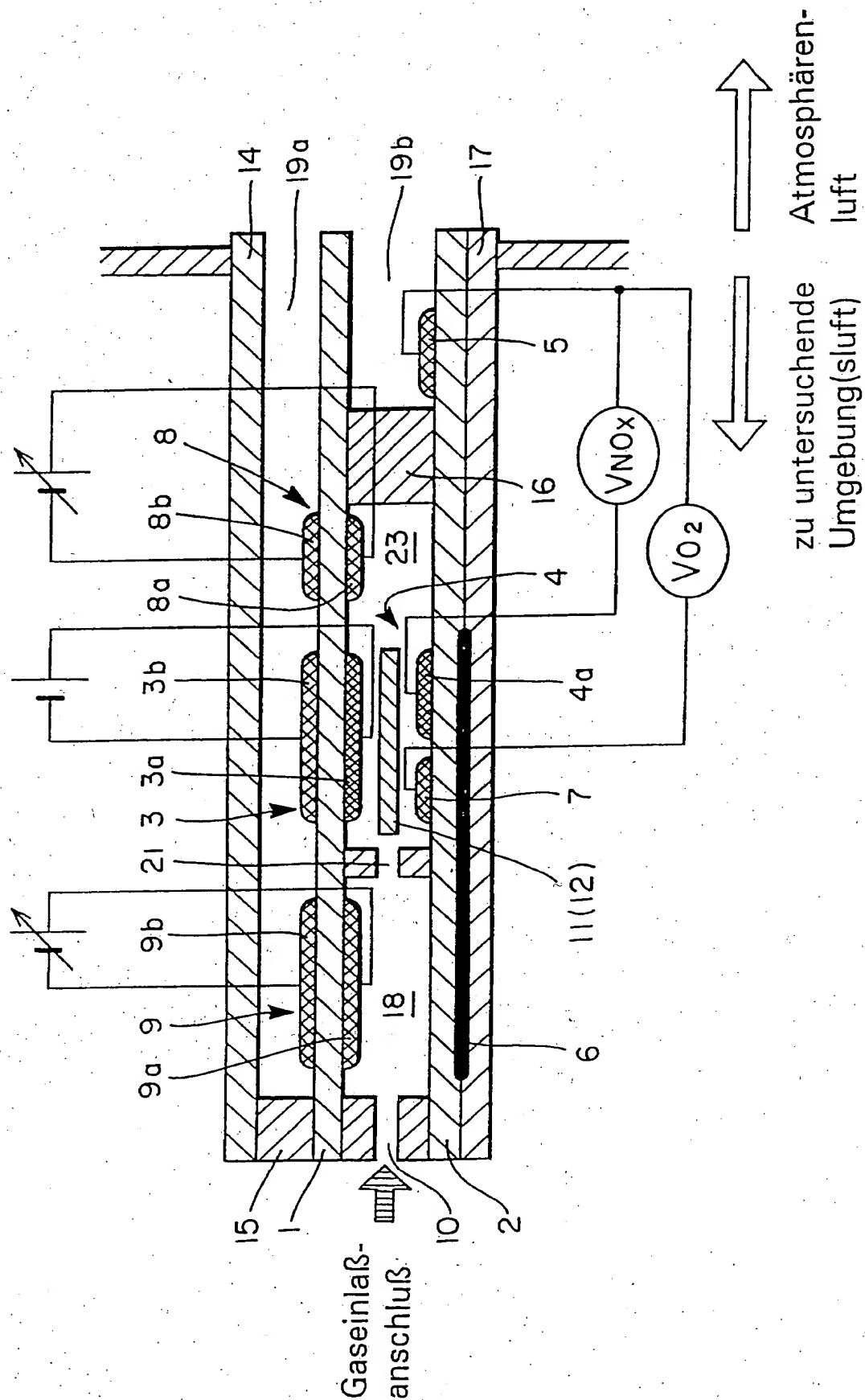


FIG. 4

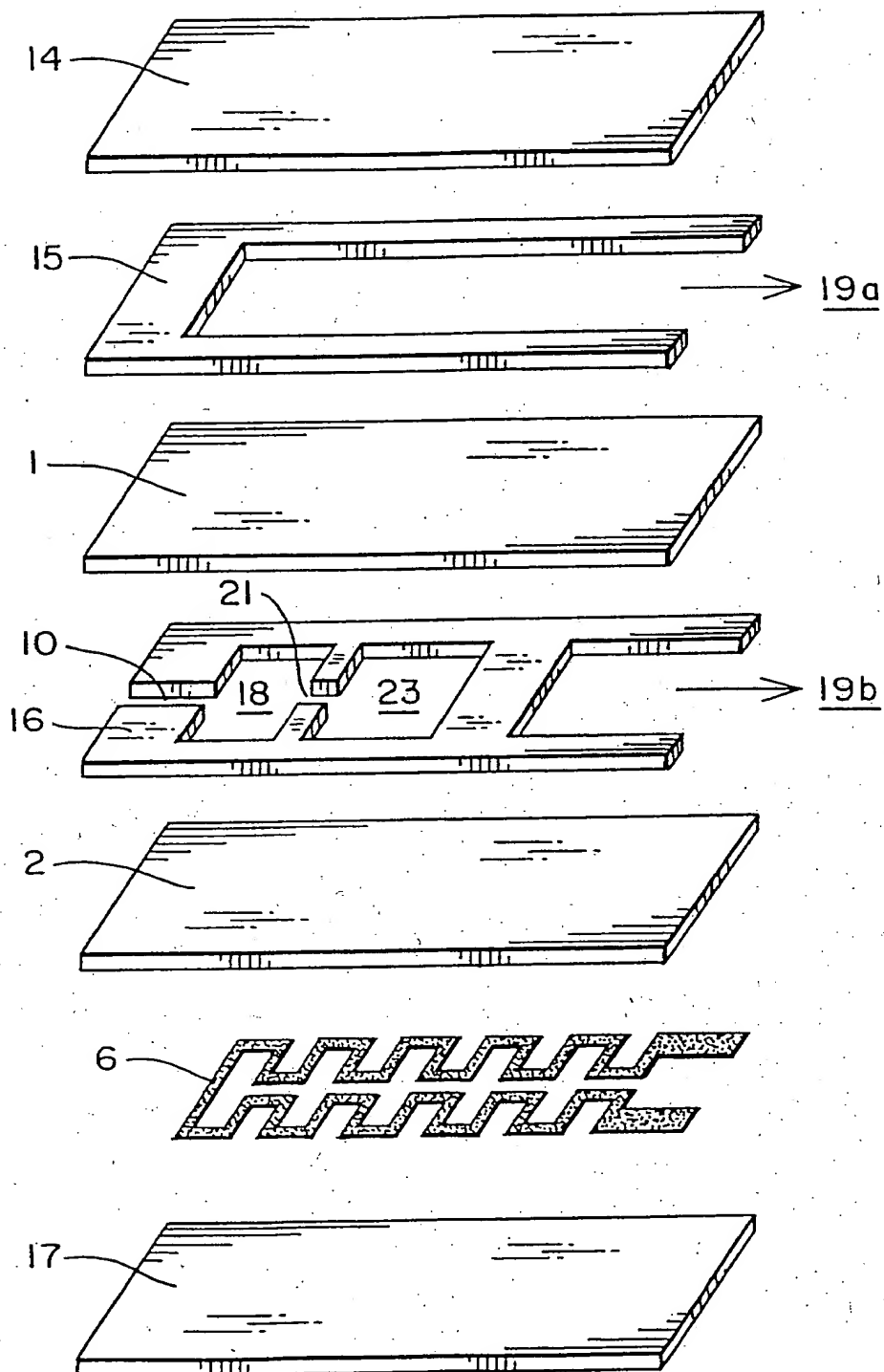


FIG. 5

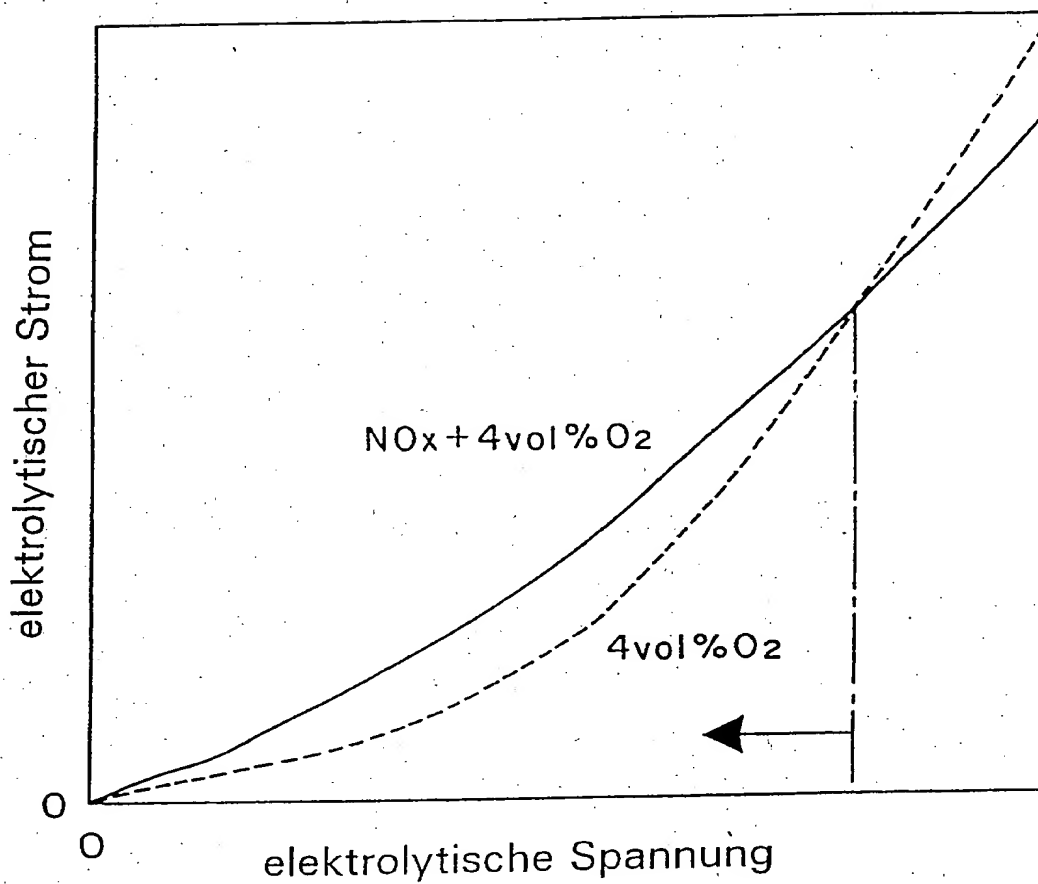


FIG 6

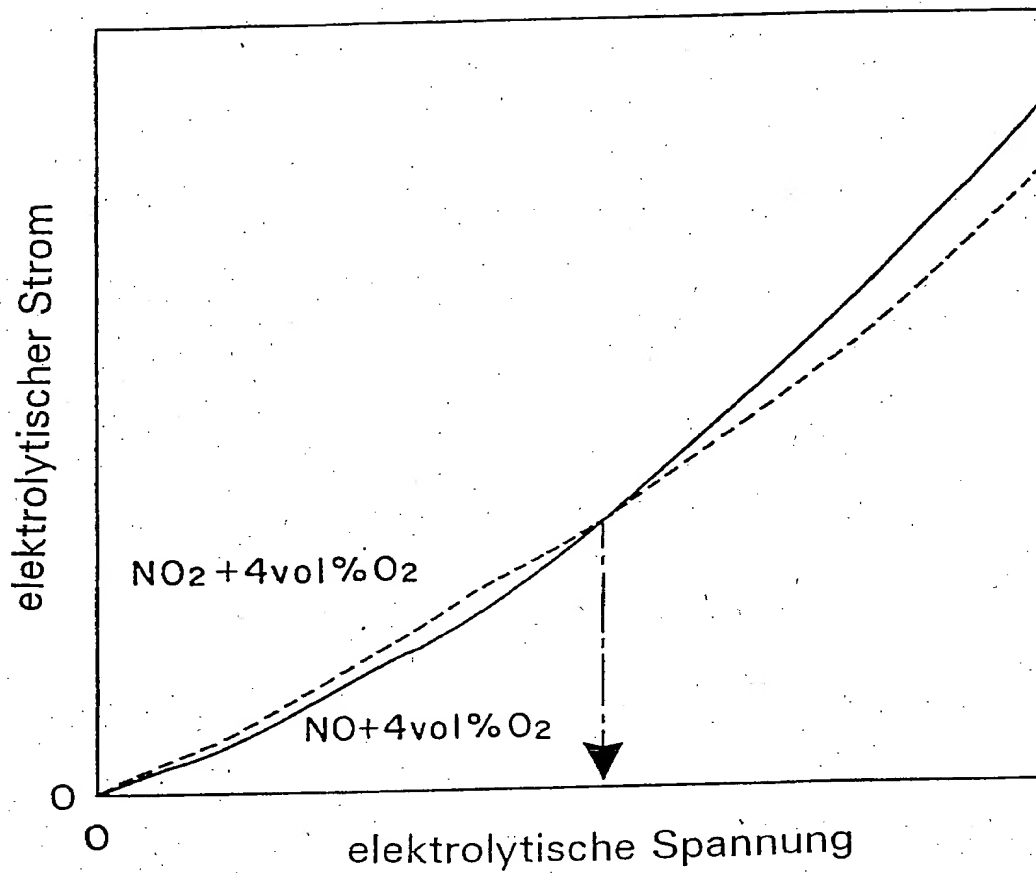


FIG. 7

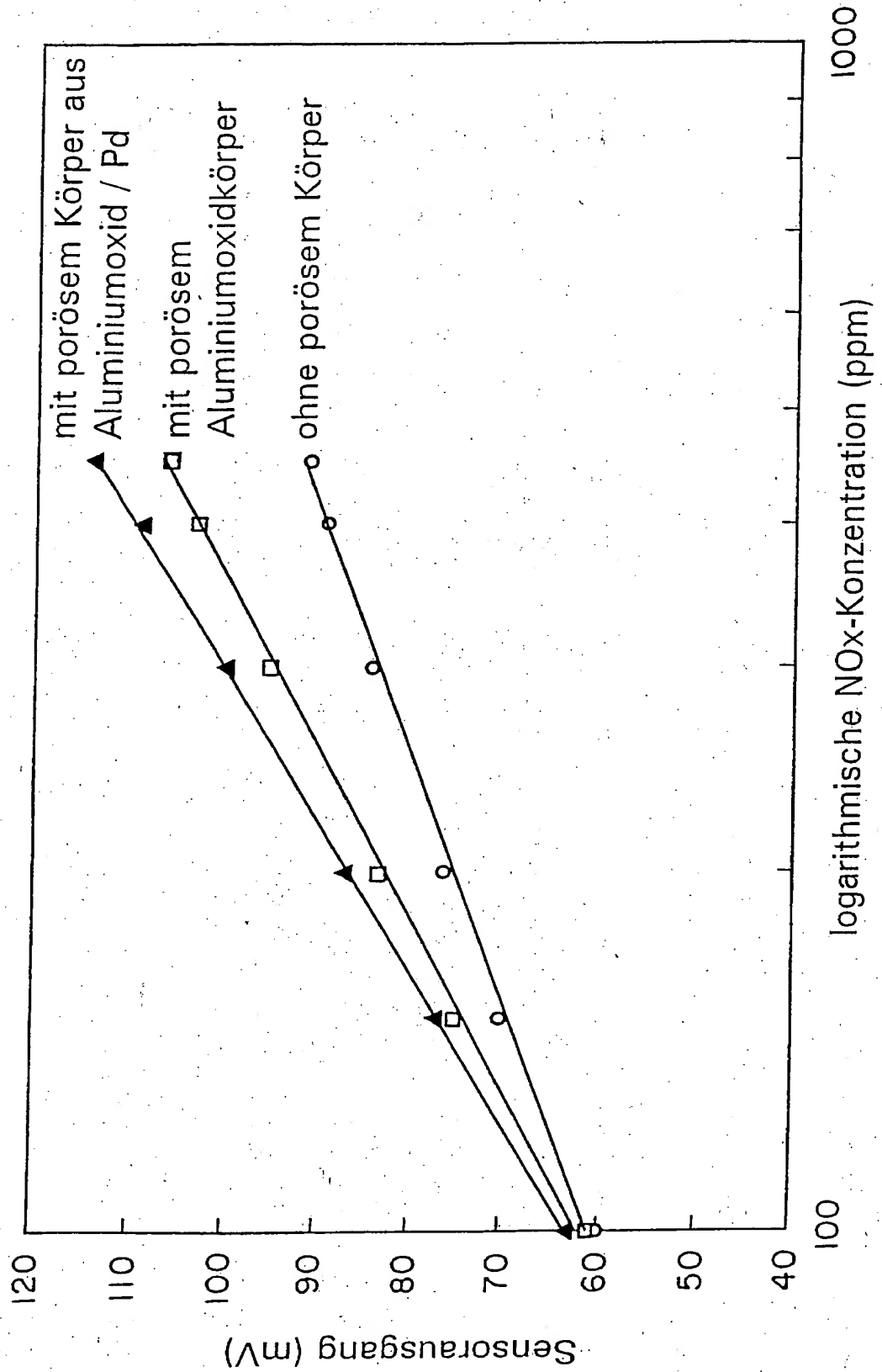


FIG 8

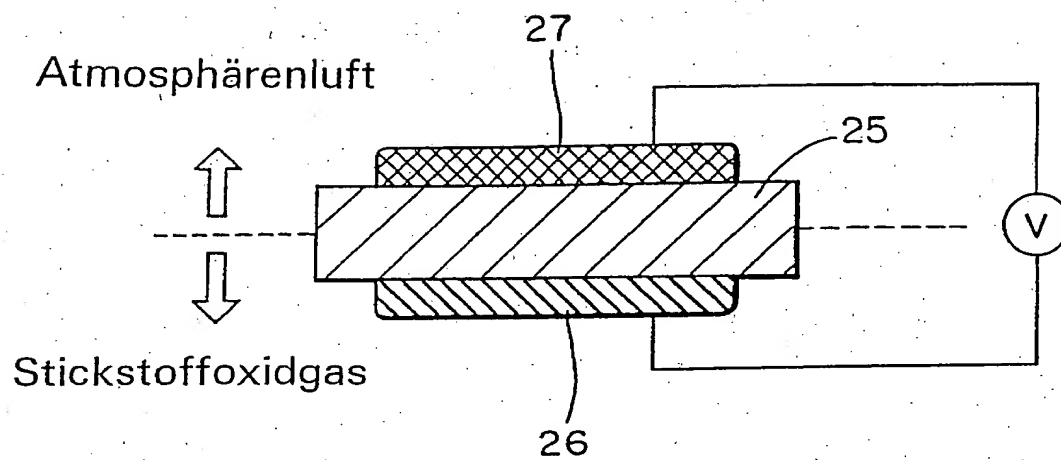


FIG. 9

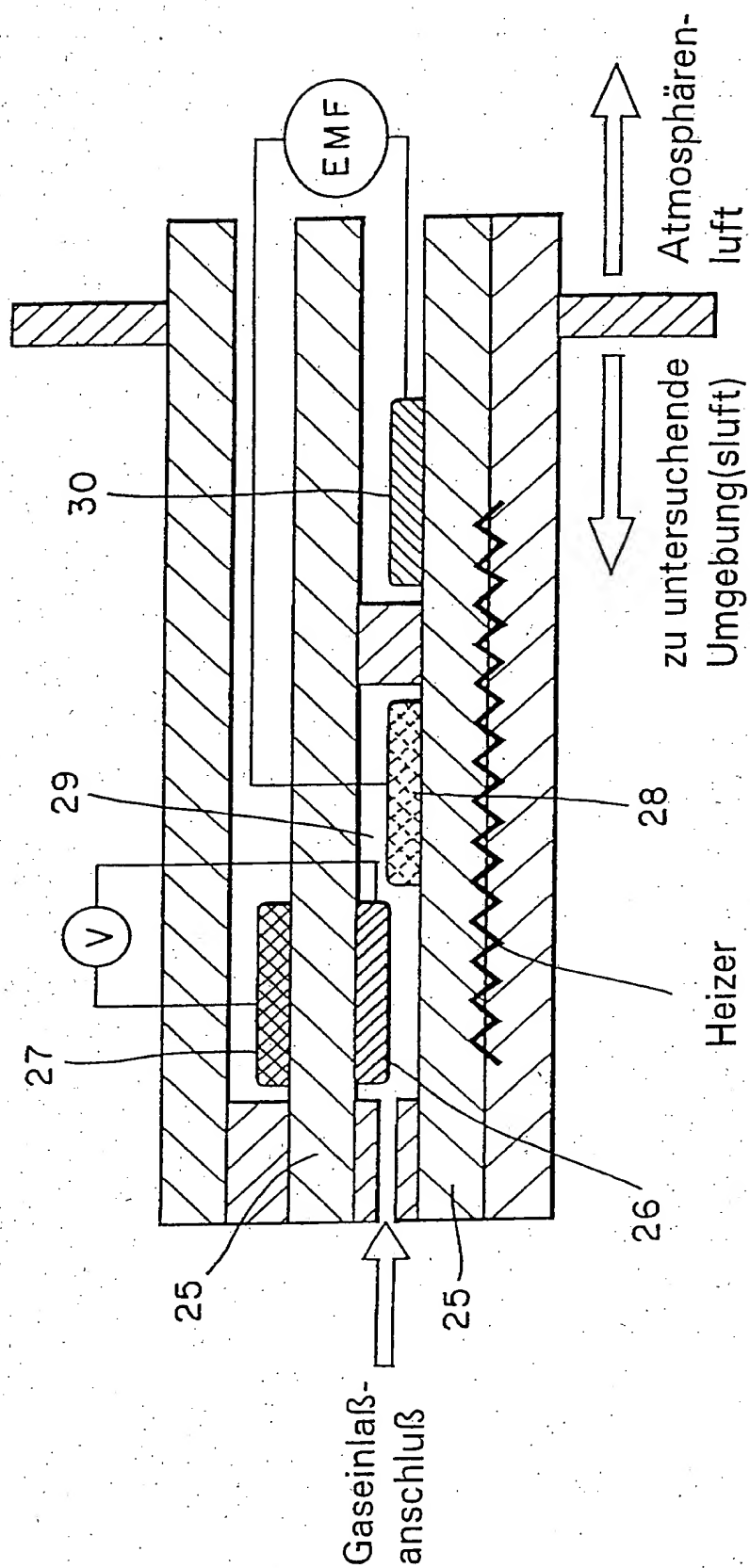


FIG 10

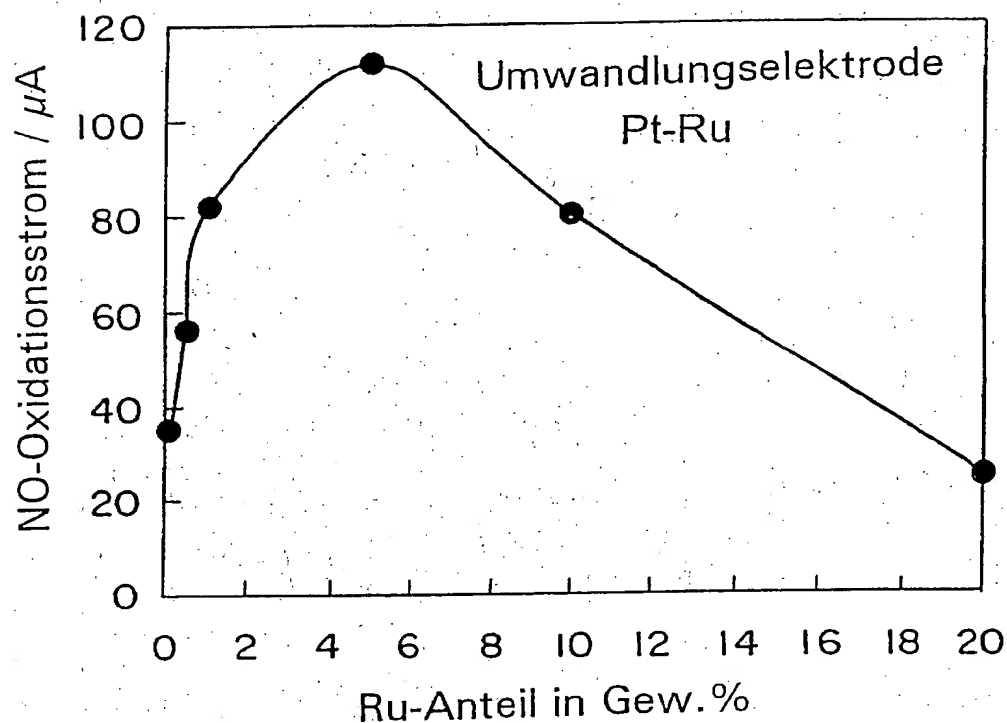


FIG. II

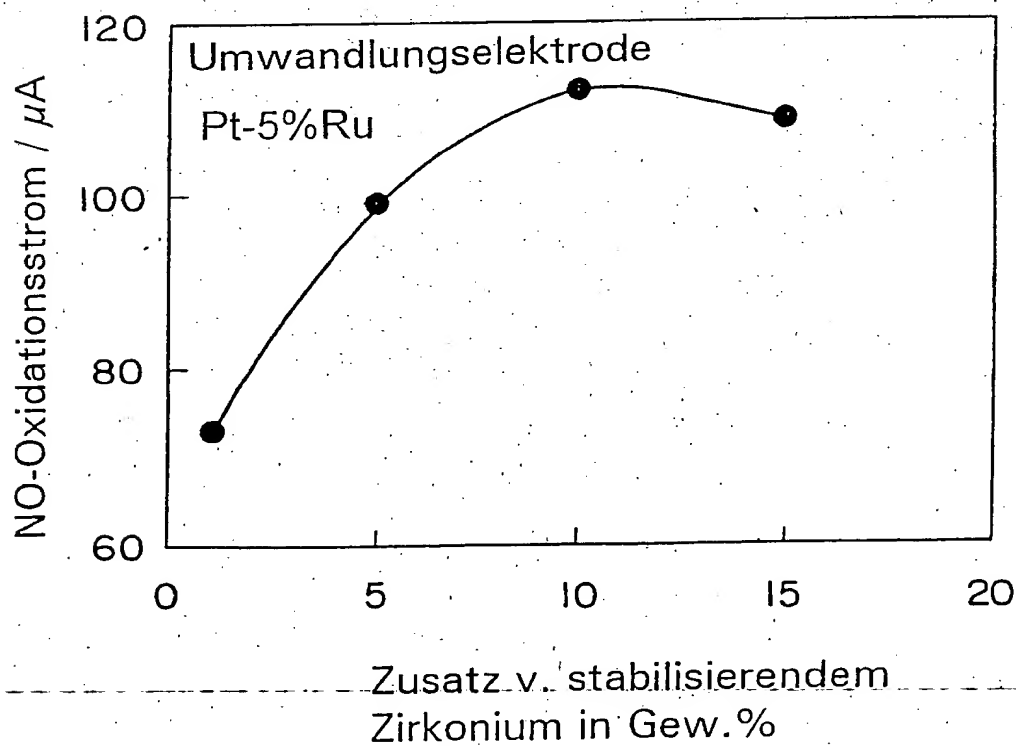


FIG 12

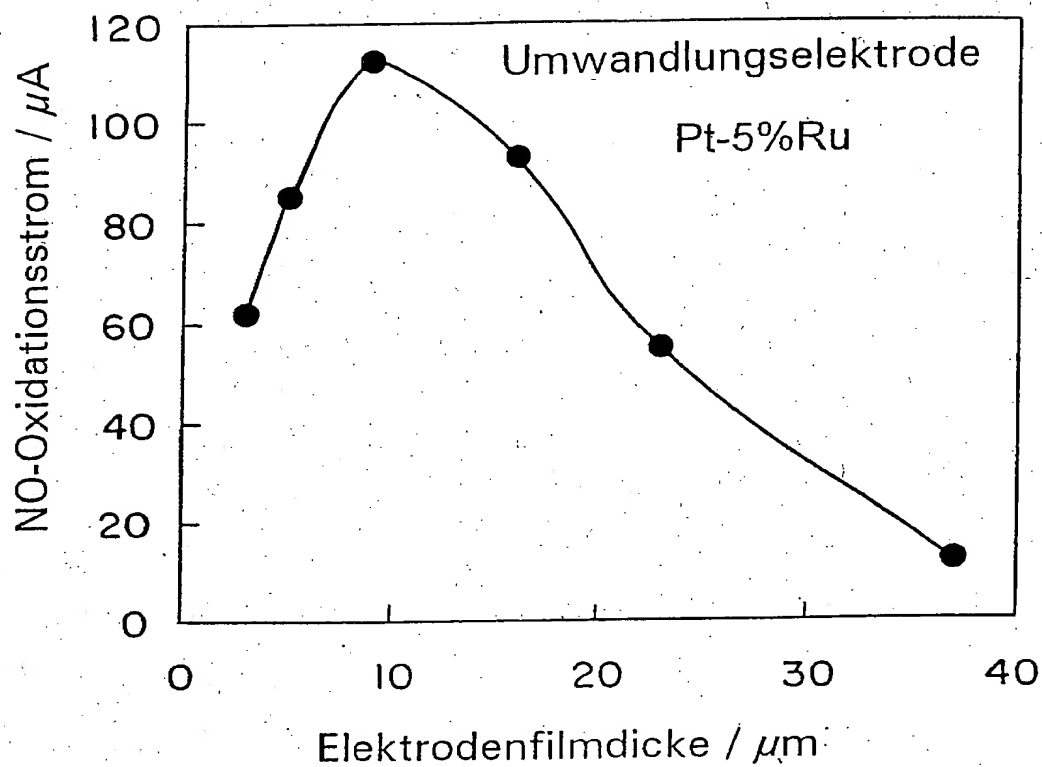


FIG 13

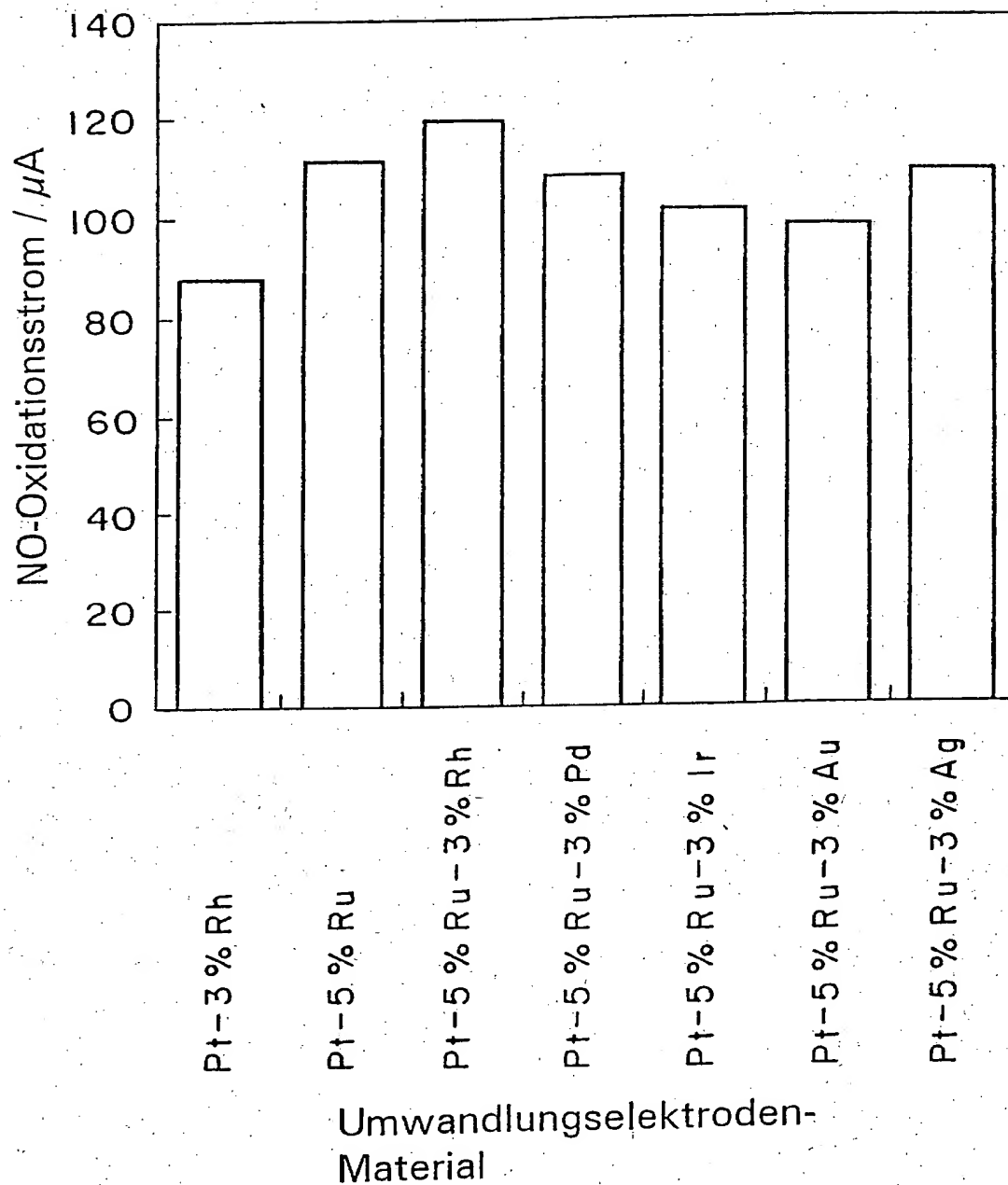


FIG 14

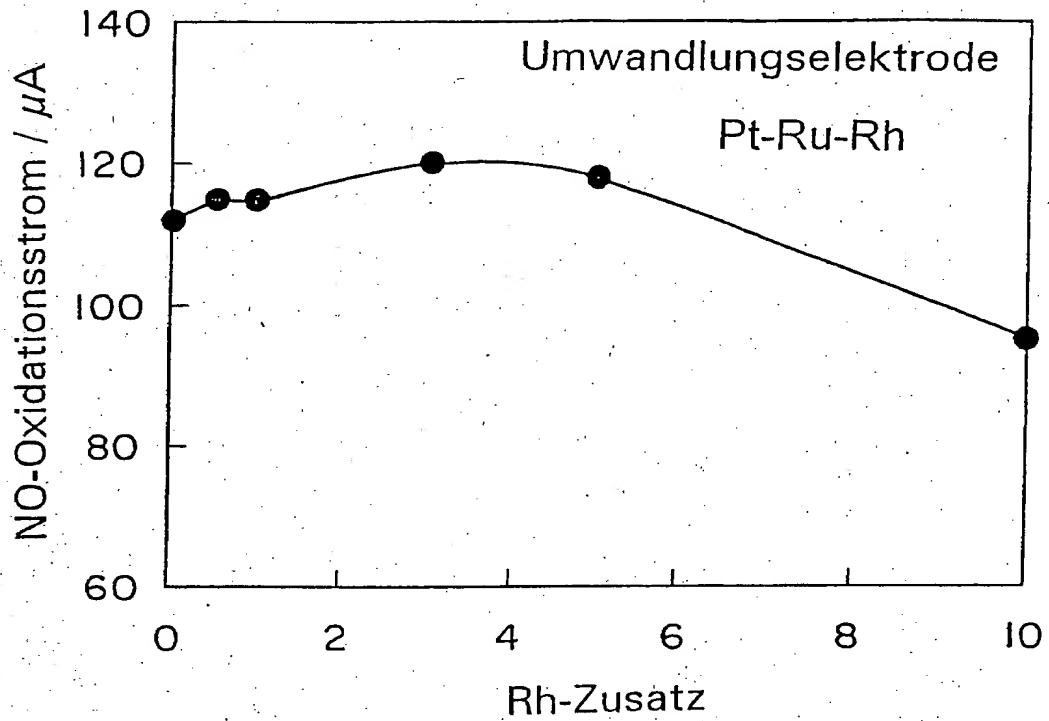


FIG. 15

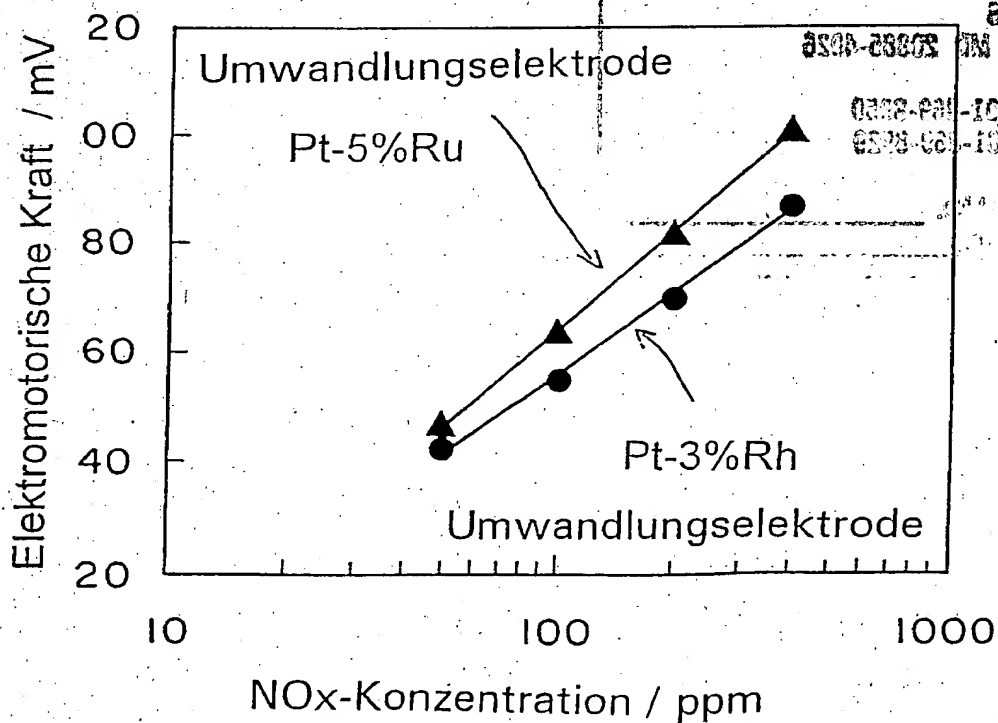
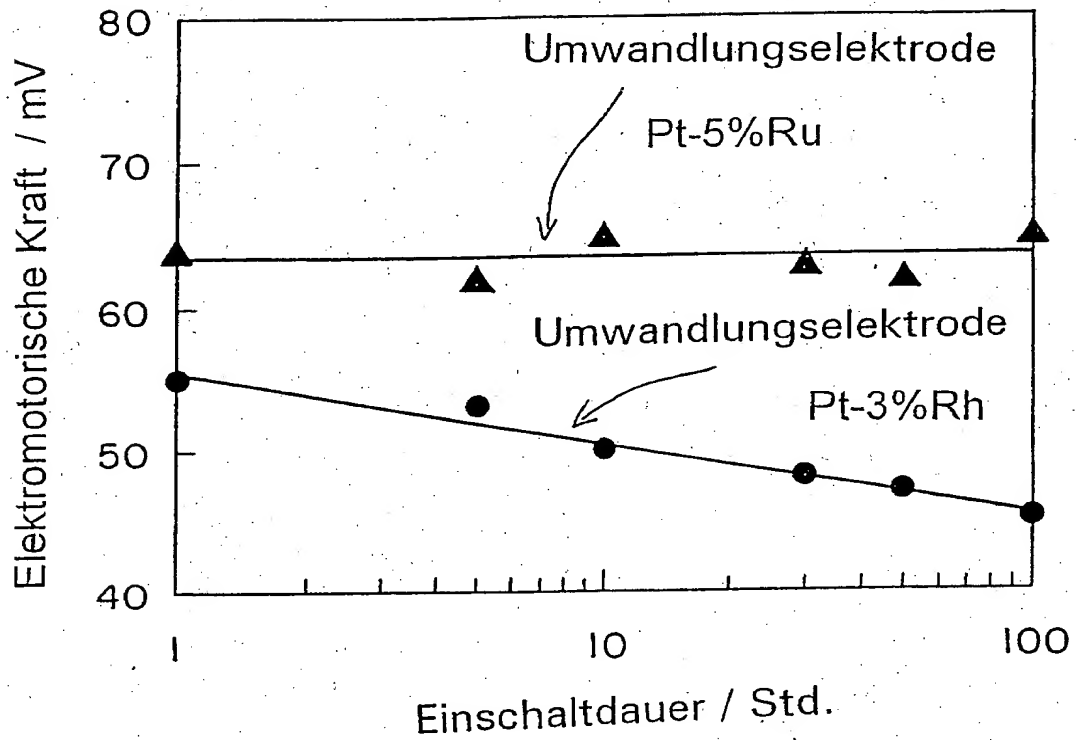


FIG 16



Walter Ottesen  
Patent Attorney  
P.O. Box 4026  
Gaithersburg, MD 20885-4026

Telephone: 301-869-8950  
Telefax: 301-869-8929

Attorney Docket No. 72 36559  
Applic. Serial No. 09/737,603